

**Grundlagen der Theorie der Infrarot-,
Raman- und Hyper-Ramanspektren molekularer Gase,
dargestellt unter Benutzung
irreduzibler sphärischer Tensoren**

Konrad Altmann

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551925_0030

Grundlagen der Theorie der Infrarot-, Raman- und Hyper-
Ramanspektren molekularer Gase, dargestellt unter
Benutzung irreduzibler sphärischer Tensoren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Konrad Altmann
aus München

1975



1. Referent: Dr. G. Strey

2. Referent: Dr. W. Stocker

Tag der mündlichen Prüfung: 2. 12. 1975

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	5
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN DER THEORIE DER ABSORPTIONSSPEKTREN	16
3. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN DER THEORIE DES RAMAN- UND HYPER-RAMANEFFEKTS	21
3.1. Die korrespondenzmäßige Theorie des Streuvorgangs	22
3.1.1. Der Polarisierbarkeitstensor	35
3.1.2. Der Hyper-Polarisierbarkeitstensor	45
3.1.3. Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz	52
3.2. Streuintensitäten	61
3.2.1. Streuintensitäten im Ramaneffekt	64
3.2.2. Streuintensitäten im Hyper-Raman- effekt	74
4. DIE ZERLEGUNG KARTESISCHER TENSOREN IN IRREDUZIBLE SÄTZE BEZÜGLICH DER DREHGRUPPE	94
4.1. Die Drehimpuls-Kopplungs-Methode	94
4.2. Ein kartesisches Verfahren	105
5. DIE SUMMATION ÜBER DIE MAGNETISCHEN NIVEAUS	107
5.1. Das Wigner-Eckart-Theorem	107
5.2. Durchführung der magnetischen Sum- mation und Definition der Linien- stärken	109
6. DIE MATRIXELEMENTE DER LINIENSTÄRKEN	113
6.1. Die Näherung des starren Rotators und des harmonischen Oszillators	113
6.2. Die Rotationseigenfunktionen eines starren Körpers	115

	Seite
6.3. Die Abhängigkeit der Linienstärken von den Rotationsquantenzahlen	117
6.4. Die Matrixelemente der molekülfesten Tensorkomponenten	122
7. ROTATIONS-AUSWAHLREGELN FÜR IRREDUZIBLE SPHÄRISCHE TENSOREN	124
8. SCHWINGUNGS-AUSWAHLREGELN FÜR IRREDUZIBLE SPHÄRISCHE TENSOREN	127
8.1. Das Transformationsverhalten irreduzibler sphärischer Tensoren gegenüber den Symmetrieoperationen der axialen Punktgruppen	130
8.1.1. Drehungen um eine ausgezeichnete Symmetrieachse	130
8.1.2. Spiegelung an einer Ebene $\sigma_v(\chi)$	131
8.1.3. Drehung um eine $C_2^+(\chi)$ -Achse	133
8.1.4. Spiegelung an einer σ_h -Ebene	135
8.1.5. Drehspiegelung	135
8.2. Auswahlregeln für die Grundschwingungsübergänge bezüglich der axialen Punktgruppen und der Gruppen C_s und C_i	137
8.3. Auswahlregeln für die Grundschwingungsübergänge bezüglich der kubischen Punktgruppen	151
9. SUMMENREGELN	157
10. DIE ROTATIONSSTRUKTUR VON INFRAROT-BANDEN	160
11. DIE ROTATIONSSTRUKTUR VON RAMAN-BANDEN	163
11.1. Die Zerlegung des Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe	163

	Seite
11.2. Die Summation über die magnetischen Niveaus	166
11.3. Die Matricelemente der Linienstärken	168
11.4. Rotationsauswahlregeln für Ramanbanden	169
11.5. Depolarisationsgrade	170
11.6. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität	174
11.6.1. Linearpolarisierte Einstrahlung	174
11.6.2. Zirkularpolarisierte Einstrahlung	180
11.7. Die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades für linearpolarisierte Einstrahlung	184
11.8. Der Umkehrkoeffizient	185
11.9. Wirkungsquerschnitt und Summenregeln	188
12. DIE ROTATIONSSTRUKTUR VON HYPER-RAMANBANDEN	189
12.1. Die Zerlegung des Hyper-Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe	189
12.2. Die Summation über die magnetischen Niveaus	208
12.3. Die Matricelemente der Linienstärken	211
12.4. Rotationsauswahlregeln für Hyper-Ramanbanden	213
12.5. Depolarisationsgrade	214
12.5.1. Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht	214
12.5.2. Einstrahlung mit elliptisch polarisiertem Licht	216
12.5.3. Einstrahlung mit natürlichem Licht	219

	Seite
12.6. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität	222
12.6.1. Einstrahlung mit linearpolari- siertem Licht	222
12.6.2. Einstrahlung mit zirkularpolari- siertem Licht	227
12.7. Der Umkehrkoeffizient	230
12.8. Wirkungsquerschnitte und Summen- regeln	231
13. ZUSAMMENFASSUNG	234
14. ANHANG	238
Der Zusammenhang zwischen einer räumlichen Mittelung klassischer Art und der Summation über die Rotationsniveaus	
LITERATURVERZEICHNIS	239

1. Einleitung

Wie bekannt, setzen sich die Schwingungsbanden molekularer Gase aus einzelnen Rotationslinien zusammen. Die Untersuchung des relativen Intensitätsverlaufs dieser Rotationslinien ist für die Interpretation der Molekülspektren von wesentlicher Bedeutung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, eine geschlossene Darstellung der Theorie der Rotationsstruktur von Infrarot-, Raman- und Hyper-Ramanbanden zu erstellen. Als Ausgangsbasis hierzu dient die zum großen Teil von FANO und RACAH /21/ entwickelte Theorie der irreduziblen sphärischen Tensoren. Da jedoch die Theorie der Rotationsstruktur der Molekülspektren eng mit den Schwingungsauswahlregeln verknüpft ist, werden gleichzeitig erstmals auch die Schwingungsauswahlregeln mit Hilfe der irreduziblen sphärischen Tensoren hergeleitet. Die Verwendung irreduzibler sphärischer Tensoren zur Angabe der Schwingungsauswahlregeln besitzt gegenüber den herkömmlichen Verfahren wesentliche Vorteile. So lassen sich dadurch z.B. die Schwingungsauswahlregeln bezüglich der axialen Punktgruppen in einer einzigen Tabelle zusammenfassen. Darüber hinaus ist es möglich, die Schwingungsauswahlregeln allgemein für Tensoren beliebiger Stufe anzugeben. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist, daß die Theorie der Rotationsstruktur auf diese Weise mit den Schwingungsauswahlregeln nahtlos verknüpft werden kann.

Zur allgemeinen Begründung, warum eine solche Neudarstellung der theoretischen Grundlagen zum heutigen Zeitpunkt wünschenswert erscheint, mag ein kurzer historischer Überblick dienen.

Die Theorie der Rotationsstruktur von Infrarotbanden wurde schon sehr bald nach der Aufstellung der modernen Quantenmechanik im Zusammenhang mit der quantentheoretischen Behandlung des Kreiselproblems entwickelt. Eine Reihe von grundlegenden Arbeiten zu diesem Thema erschien bereits in den Jahren 1925 bis 1930

bzw. kurz nach 1930. So berechnete 1926 DENNISON /1/ die Übergangswahrscheinlichkeiten für den symmetrischen Kreisel nach der Matrizenmethode, während wenig später RADEMACHER und REICHE /2/ bzw. KRONIG und RABI /3/ die Wellenmechanik auf dieses Problem anwandten. In einer Arbeit von WANG /4/ wurden die Grundlagen der quantenmechanischen Theorie des asymmetrischen Kreisels entwickelt. KLEIN und CASIMIR lösten das Kreiselproblem unter Benutzung der Vertauschungsregeln und des Korrespondenzprinzips mit Hilfe rein algebraischer Methoden /5 - 7/. Spezifische Untersuchungen zur Theorie der Infrarotspektren finden sich in den Arbeiten /8/ und /9/ von DENNISON und GERHARD. Aufbauend auf den Ergebnissen von CASIMIR veröffentlichten PLACZEK und TELLER 1933 eine Theorie der 'Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle'. Detaillierte und zusammenfassende Darstellungen zum Thema der Rotationsstruktur von Infrarot- und Ramanbanden finden sich in den Abhandlungen /11/ und /13/ von TELLER bzw. PLACZEK, welche 1934 erschienen.

Insbesondere was den Ramaneffekt betrifft, waren diese theoretischen Arbeiten den experimentellen Möglichkeiten der damaligen Zeit weit voraus. So war es damals nur unter großen Anstrengungen möglich, die Rotationsstruktur eines Ramanspektrums experimentell aufzulösen. Man betrachte etwa das Rotationsspektrum des Ammoniak in der Arbeit von AMALDI und PLACZEK /14/. Diese Situation hat sich heute grundlegend geändert. Nachdem es schon seit längerer Zeit möglich ist, hochaufgelöste Infrarot-Spektren zu erstellen, konnte dank der Entwicklung der Lasertechnik in den letzten Jahren auch das Auflösungsvermögen im Ramaneffekt wesentlich verbessert werden. Man vergleiche etwa das mit Hilfe von Lasererregung von HOCHENBLEICHER /18/ gemessene Ammoniak-Spektrum mit dem oben zitierten. Zu dem grossen Fortschritt auf experimenteller Ebene kommt, daß es heute möglich ist, durch Computersimulation die

langwierigen numerischen Rechnungen zur Interpretation des Intensitätsverlaufs einer Rotationsbande mühelos durchzuführen /15 - 18/.

Diese Veränderung der Situation hat dazu geführt, sich erneut intensiv mit den theoretischen Grundlagen zu beschäftigen, wozu auf die eingangs zitierten Arbeiten zurückgegriffen werden mußte. Obwohl sich zeigte, daß die dort hergeleiteten Aussagen gut mit dem Experiment übereinstimmen /15 - 20/, entstand beim Studium dieser historischen Arbeiten der Wunsch, sie in einer Form darzustellen, die auch der Weiterentwicklung der theoretischen Physik in den letzten Jahrzehnten Rechnung trägt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Verfeinerung der Theorie der Drehimpulse und der dreidimensionalen Drehgruppe. Aufgrund des hier erzielten Fortschritts, genannt sei das Wigner-Eckart-Theorem in seiner heutigen Form, die Entdeckung der Symmetrieeigenschaften der Wignerschen $3-j$ -Symbole und besonders die schon erwähnte Entwicklung der Theorie der irreduziblen sphärischen Tensoren /21/, ist es heute möglich, die Theorie der Rotationsstruktur von Infrarot- und Ramanbanden in einer wesentlich übersichtlicheren Weise als ehemals darzustellen. So kann man etwa die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs einer Bande von den Rotationsquantenzahlen mit Hilfe der Wignerschen $3-j$ -Symbole einheitlich angeben. Ebenso ergeben sich sämtliche Rotationsauswahlregeln in einfacher Weise aus den algebraischen Eigenschaften der Wignerschen $3-j$ -Symbole. Es ist dadurch zwar nicht möglich, wenigstens was die Näherung des starren Rotators betrifft, prinzipiell neue Erkenntnisse gegenüber den eingangs zitierten Arbeiten zu gewinnen, doch lassen sich die mathematischen Ausdrücke für die vorhandenen Ergebnisse vereinfachen. Außerdem lassen sich diese aus einem tieferen Zusammenhang heraus verstehen.

Da es durch die Einführung irreduzibler sphärischer Tensoren möglich ist, die Theorie der Rotationsstruktur im wesentlichen unabhängig von der Stufe des auftretenden Tensoroperators durchzuführen, lag es nahe, auch den Hyper-Ramaneffekt in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

Beim Hyper-Ramaneffekt handelt es sich um einen nichtlinearen optischen Effekt. Man kann ihn ebenso wie den gewöhnlichen Ramaneffekt auch aus klassischer Sicht verstehen. Dazu entwickelt man das in einem Molekül infolge der Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle induzierte elektrische Dipolmoment in eine Potenzreihe nach der elektrischen Feldstärke dieser Welle. Dies ergibt.

$$\mu_r = \sum_j \alpha_{rj} E_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{rjk} E_j E_k + \dots \quad (1.1)$$

(r, j, k = Indizes der kartesischen Koordinatenachsen.)

Hier beschreibt der erste lineare Term den gewöhnlichen Ramaneffekt, der zweite nichtlineare Term den Hyper-Ramaneffekt. Die Theorie des Hyper-Ramaneffekts ist also durch das Auftreten einer Tensorgröße dritter Stufe, den sog. Hyper-Polarisierbarkeitstensor gekennzeichnet.

Was die experimentellen Möglichkeiten beim Hyper-Ramaneffekt betrifft, so scheinen sie bei optimistischer Einschätzung mit denen vergleichbar zu sein, die für den gewöhnlichen Ramaneffekt zur Zeit der Veröffentlichung der oben zitierten Arbeit von PLACZEK und TELLER /10/ - also im Jahre 1933 - vorhanden waren. Es bleibt daher zu hoffen, daß sich die Hyper-Ramanspektroskopie in ähnlicher Weise weiter entwickelt, wie dies die Ramanspektroskopie in den letzten Jahrzehnten tat. Die erste Beobachtung von Hyper-Ramanspektren gelang 1965 TERHUNE, MAKER und SAVAGE /23/ an Wasser und ge-

schmolzenem Quarz. Ein Jahr später veröffentlichte MAKER /24/ die Hyper-Rayleighbande des Methan, gemessen bei 100 atm Druck. Trotz der enormen experimentellen Schwierigkeiten - die Energie des gemessenen Streulichts stand in einem Verhältnis von $1 : 10^{15}$ zur eingestrahlten Energie - läßt sich hier der Umriß einer Rotationsstruktur erkennen. MAKER unternahm damals auch bereits eine theoretische Berechnung des Intensitätsverlaufs, wodurch es ihm gelang, die Verschiebung des Bandenmaximums gegenüber der zweifachen eingestrahlten Frequenz um 100 cm^{-1} nach der Stokes'schen Seite zu erklären. Weitere Messungen von Hyper-Ramanspektren an den Gasen Methan, Äthan und Äthylen wurden 1970 von VERDIECK, PETERSON, SAVAGE und MAKER veröffentlicht /25/.

Ungeachtet der großen Hindernisse, die einer experimentellen Erforschung entgegenstehen - Hyper-Ramanintensitäten sind durchschnittlich 10^6 mal schwächer als Ramanintensitäten - und der daher im Augenblick noch verhältnismäßig geringen Aussicht, gute Hyper-Ramanspektren zu registrieren, kann man eine einigermaßen rege Beschäftigung mit der Theorie des Hyper-Ramaneffekts beobachten. Auf die Möglichkeit des Hyper-Ramaneffekts scheinen zuerst DECIUS und RAUCH /26/ hingewiesen zu haben. Die ersten Arbeiten zur quantenmechanischen Theorie der inelastischen Dreiphotonenstreuung wurden 1964 von LI /27/ und von KIELICH /28, 29/ veröffentlicht. Ihnen folgten Arbeiten von ZHU /30/ und von AKHAMOV und KLYSHKO /31/. In den genannten Arbeiten wurde das Problem der Hyper-Ramanstreuung mit Hilfe einer Störungsrechnung dritter Ordnung behandelt. Einige Jahre später entwickelten LONG und STANTON die Theorie der Hyper-Ramanstreuung mit Hilfe einer Dichtematrix unter Einbeziehung von Resonanzphänomenen /32 - 34/. Die von STANTON /32/ angegebene Begründung für diese Methode scheint jedoch Unstimmigkeiten zu enthalten. Darüber hinaus wird der Hyper-Polarisierbarkeitstensor

in /33/ in einer nicht eindeutigen Weise angegeben (siehe Abschnitt 3.1.2.). LONG und STANTON stellen außerdem in /33/ die Behauptung auf, daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor im Fall der Hyper-Rayleigh-Streuung bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch sei. Bei näherem Zusehen zeigt sich jedoch, daß diese Aussage nicht berechtigt ist (siehe Abschnitt 3.1.2.). Dasselbe gilt für die gleichlautende Behauptung der beiden Autoren hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften des Hyper-Polarisierbarkeitstensors im Rahmen einer Hyper-Polarisierbarkeitstheorie (siehe Abschnitt 3.1.2.).

Die Schwingungsauswahlregeln für den Hyper-Ramaneffekt wurden erstmals 1965 von CYVIN, RAUCH und DECIUS /35/ für den Fall eines bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrischen Hyper-Polarisierbarkeitstensors angegeben. Gleichzeitig berechneten diese Autoren mit Hilfe einer räumlichen Mittelung klassischer Art auch Ausdrücke für die Depolarisationsgrade. Ihre Rechnungen sind jedoch, was die Einstrahlung mit natürlichem Licht betrifft, nicht richtig. Trotzdem wurden sie später in allen einschlägigen Arbeiten (siehe z.B. /34/), soweit sie dem Verfasser bekannt sind, übernommen. Die, wie in Abschnitt 3.1.2. gezeigt wird, verhältnismäßig willkürliche Voraussetzung, daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch ist, ließen erstmals CHRISTIE und LOCKWOOD /36/ fallen. Sie leiteten 1971 die Schwingungsauswahlregeln unter der Annahme ab, daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor nur bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrisch ist. Hierzu zerlegten sie den Hyper-Polarisierbarkeitstensor in einen symmetrischen und einen nichtsymmetrischen Anteil. In der zitierten Arbeit errechneten sie außerdem den quantenmechanischen Ausdruck für den Hyper-Polarisierbarkeitstensor mit Hilfe einer diagrammatischen Methode.

Obwohl die in den Arbeiten /28, 29, 31, 36/ angegebenen Ausdrücke für den Hyper-Polarisierbarkeitstensor übereinstimmen und es daher naheliegt, sie als richtig zu betrachten, so wurde doch in den zitierten Arbeiten ein wesentliches Problem übergangen. Die angegebenen Ausdrücke führen nämlich bei der Berechnung der Streuintensität für die Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz zu einem Widerspruch, falls man die beiden eingestrahltten Frequenzen ineinander übergehen läßt. Eine Diskussion dieses Problems findet sich in Abschnitt 3.1.3. der vorliegenden Arbeit.

In allerletzter Zeit wandte sich das Interesse auch der Rotationsstruktur von Hyper-Ramanbanden zu. So gab STANTON 1973 Rotationsauswahlregeln für einen symmetrischen Hyper-Polarisierbarkeitstensor an /37/. Ein wesentlicher Mangel seiner Arbeit ist, daß er das für die Untersuchung der Rotationsstruktur zentrale Problem, nämlich die Zerlegung des Hyper-Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der dreidimensionalen Drehgruppe, völlig außer acht läßt. Während der Niederschrift der vorliegenden Arbeit erschienen außerdem von KIELICH et al. einige Kurzveröffentlichungen /38 - 40/ über die Rotationsstruktur von Hyper-Ramanbanden. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit beziehen sie sich jedoch nur auf die Rotationsstruktur der Hyper-Rayleighbande und auf Moleküle bestimmter Symmetrietypen. Sie bieten daher keine geschlossene Theorie. Darüber hinaus wird in den genannten Veröffentlichungen im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wiederum von der Voraussetzung ausgegangen, daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch ist.

In der vorliegenden Arbeit werden der Polarisierbarkeits- und der Hyper-Polarisierbarkeitstensor mittels der korrespondenzzmäßigen Theorie der Lichtstreuung berechnet. Die dazu nötige Störungsrechnung wird

mit Hilfe eines Projektionsoperators durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.). Dieses Verfahren erlaubt, die Eigenfunktionen des gestörten Systems in Form einer Fourierreihe anzuschreiben und gestattet daher die Störungsterme bis zu beliebiger Ordnung in übersichtlicher Form darzustellen⁺).

Was die Wirkungsquerschnitte betrifft, so wird in Abschnitt 3.2.1. ein exakter Beweis angegeben für die bei PLACZEK /13/ nur andeutungsweise⁺⁺) formulierte Aussage, daß der Wirkungsquerschnitt im Ramaneffekt bei Streuung an frei orientierbaren Systemen vom Polarisationszustand der eingestrahlten Welle unabhängig ist. Da dies für den Hyper-Ramaneffekt nicht zutrifft, wird in Abschnitt 3.2.2. erstmals eine allgemeine Theorie für den Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt der Hyper-Ramanstreuung und dem Polarisationszustand der eingestrahlten Welle aufgestellt. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß der Wirkungsquerschnitt, je nachdem ob die betrachtete Schwingungsrasse infrarot-aktiv oder -inaktiv ist, bei Einstrahlung mit zirkular- bzw. linearpolarisiertem Licht um einen Faktor 1.5 bzw. 2.75 variieren kann (siehe hierzu Abschnitt 12.8.). Zusätzlich wird in Abschnitt 3.2.2. erstmals das Problem der Einstrahlung mit teilweise polarisiertem Licht behandelt.

Um hinsichtlich der Theorie der Rotationsstruktur eine möglichst weitgehende Allgemeinheit der Darstellung zu erreichen, wird dieses Problem zunächst unabhängig von der Stufe der für den Spektrentyp charakteristischen Tensorgröße untersucht.

⁺) Das genannte Verfahren besitzt in einigen Punkten Ähnlichkeit mit dem von LONG und STANTON /32, 33/ benutzten Dichtematrix-Verfahren.

⁺⁺) Es sei darauf hingewiesen, daß die bei PLACZEK /13/ § 6, Gl. (1) vorgebrachten Argumente beim Hyper-Ramaneffekt zu falschen Ergebnissen führen.

Dazu wird in Abschnitt 4.1. in Anlehnung an FANO und RACAH / 21/ auf der Grundlage der Theorie der Drehimpulskopplung ein Verfahren zur Zerlegung eines kartesischen Tensors beliebiger Stufe in irreduzible Sätze bezüglich der dreidimensionalen Drehgruppe angegeben. Daneben wird in Abschnitt 4.2. gezeigt, daß es möglich ist, die Zerlegung eines symmetrischen kartesischen Tensors in eine Summe von irreduziblen Bestandteilen bezüglich der Drehgruppe einzig unter Benutzung der kartesischen Tensorkomponenten durchzuführen. Die letztgenannte Methode wird in Abschnitt 12.1. auf die nichtsymmetrischen Bestandteile des Hyper-Polarisierbarkeitstensors verallgemeinert. Die Verknüpfung beider Verfahren bringt den Vorteil mit sich, daß die Ergebnisse der Drehimpuls-Kopplungs-Methode an Übersichtlichkeit gewinnen.

Für die aus dem Drehimpuls-Kopplungs-Verfahren erhaltenen irreduziblen Sätze, die man als irreduzible sphärische Tensoren bezeichnet, läßt sich die Summation über die magnetischen Niveaus mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems leicht durchführen (Kap. 5). Dadurch kann das gesamte Problem der Rotationsstruktur auf die Berechnung sog. Linienstärken zurückgeführt werden, die den Beiträgen der einzelnen irreduziblen Bestandteile eines kartesischen Tensors zur Rotationsstruktur entsprechen. In der Näherung des starren Rotators und des harmonischen Oszillators läßt sich die Abhängigkeit dieser Linienstärken von den Rotationsquantenzahlen für den Fall des symmetrischen Kreisel mit Hilfe der Wignerschen 3-j-Symbole explizit angeben. Die Linienstärken für den asymmetrischen Kreisel lassen sich als Linearkombinationen der Linienstärken für den symmetrischen Kreisel darstellen (Kap. 6). Daß die Verwendung irreduzierbarer sphärischer Tensoren gestattet, die Rotations- und Schwingungsauswahlregeln in allgemeiner Weise zu formulieren (Kap. 7 und 8), wurde bereits erwähnt. Kap. 8 enthält in Verbindung mit den Gln. (12.7)

zum erstenmal die Schwingungsauswahlregeln für einen völlig unsymmetrischen Hyper-Polarisierbarkeitstensor.

In den Kapiteln 10, 11 und 12 werden die erarbeiteten Ergebnisse auf Infrarot-, Raman- und Hyper-Ramanbanden angewandt. Dabei wird für Ramanspektren erstmals der Depolarisationsgrad für elliptisch polarisierte Einstrahlung berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung stimmt in den Spezialfällen linear- und zirkularpolarisierter Einstrahlung mit den Placzek-schen Ausdrücken /13/ überein. Daneben wird in Kap. 11 die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität ermittelt, wobei in den Ergebnissen ebenfalls Übereinstimmung mit PLACZEK /13/ besteht. In den Abschnitten 11.7 und 11.8 wird gezeigt, daß sich die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades und des Umkehrkoeffizienten für Streuspektren beliebiger Ordnung, also insbesondere für den Raman- und Hyper-Ramaneffekt, allgemein angeben läßt.

In Abschnitt 12.1. wird die gesamte Zerlegung des Hyper-Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe durchgeführt, wobei keinerlei Voraussetzungen hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften dieses Tensors gemacht werden. In den weiteren Abschnitten des Kap. 12 wird jedoch zur Vereinfachung der entstehenden Gleichungen diese Allgemeinheit auf den häufigsten Spezialfall, nämlich daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrisch ist, eingeschränkt. In Abschnitt 12.5. wird der Depolarisationsgrad für die Hyper-Ramanstreuung bei elliptisch polarisierter Einstrahlung berechnet. Daraus lassen sich unmittelbar die Depolarisationsgrade für linear- und zirkularpolarpolarisierte Einstrahlung ableiten. Außerdem wird eine exakte Berechnung des Depolarisationsgrades für die Einstrahlung mit natürlichem Licht durchgeführt. Das hierbei erhaltene Ergebnis weicht von dem von CYVIN et al. in /35/ angegebenen ab. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im

Hyper-Ramaneffekt wird in Abschnitt 12.6. ermittelt. Zuletzt wird in Abschnitt 12.8. unter Verwendung der Linienstärken ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem Polarisationszustand des eingestrahlten Lichts und dem Wirkungsquerschnitt für die Hyper-Ramanstreuung hergeleitet.

2. Allgemeine Grundlagen der Theorie der Absorptions- spektren

Die Wahrscheinlichkeit für die pro Zeiteinheit stattfindende Absorption bzw. induzierte Emission eines Photons der Energie

$$h\nu_{ns} = E_n - E_s \quad (2.1)$$

durch ein Molekül läßt sich mit Hilfe der sog. Einsteinkoeffizienten

$$B_{ns} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{\mu}_{ns}|^2 \quad \text{bzw.} \quad B_{sn} = B_{ns} \quad (2.2)$$

angeben (siehe z.B. /41/ sec. 3 - 4). Hier stehen n bzw. s für die Gesamtheit der Quantenzahlen des oberen bzw. unteren Zustands. Die Einsteinkoeffizienten sind, wie man sieht, proportional dem Betragsquadrat des Matrixelements $(\vec{\mu})_{ns}$ des elektrischen Dipolmoments.

Zur Berechnung der Kontur eines IR-Spektrums ist es nötig, den Zusammenhang zwischen den Einsteinkoeffizienten und dem Absorptionskoeffizienten $\kappa(\nu)$ zu ermitteln. Letzterer ist durch das Lambert-Beersche Gesetz definiert. Dieses lautet in seiner differentiellen Form

$$-dI(\nu) = \kappa(\nu) I(\nu) dL. \quad (2.3)$$

Hier ist $dI(\nu)$ die in einer infinitesimalen Schicht der Dicke dL pro Flächen- und Zeiteinheit absorbierte Energie der Frequenz ν . $I(\nu)$ ist die eingestrahlte Energie pro Flächen- und Zeiteinheit, also die Intensität der Strahlung. Sie steht mit der Energiedichte $\rho(\nu)$ pro Volumeneinheit in dem Zusammenhang

$$I(\nu) = c \rho(\nu). \quad (2.4)$$

Hier ist c die Lichtgeschwindigkeit im betrachteten Medium.

In einem Strahlungsfeld der Dichte $\varrho(\nu)$ ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Moleküls aus einem Zustand s in einen Zustand n pro Zeiteinheit durch

$$\varrho(\nu_{ns}) B_{ns} \quad (2.5)$$

gegeben. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um eine Absorption oder eine induzierte Emission handelt. In dem Ausdruck (2.5) ist die endliche Breite der Linien vernachlässigt. Berücksichtigt man diese durch Einführung eines Linienprofils $f(\nu_{ns} - \nu)$, so erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$\varrho(\nu) B_{ns} f(\nu_{ns} - \nu). \quad (2.6)$$

Beim Durchgang eines Lichtstrahls durch ein Medium tragen die Absorptionsvorgänge zu einer Schwächung, die induzierten Emissionsvorgänge zu einer Verstärkung der Energiedichte der Strahlung bei⁺). Die spontane Emission braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da sie isotrop erfolgt und außerdem im IR-Bereich verhältnismäßig schwach ist (Der zugehörige Einsteinkoeffizient enthält die Frequenz in der dritten Potenz). Es ergibt sich daher für die Änderung $-dI(\nu)$ der Intensität der Strahlung beim Durchgang durch eine infinitesimale Schicht der Dicke dl der Ausdruck

$$\begin{aligned} -dI(\nu) &= h\nu \varrho(\nu) f(\nu_{ns} - \nu) (B_{sm} N_m - B_{ns} N_s) dl \\ &= h\nu \varrho(\nu) f(\nu_{ns} - \nu) B_{ns} (N_m - N_s) dl. \end{aligned} \quad (2.7)$$

⁺) Eine Deutung dieses Wechselspiels von Absorption und induzierter Emission aus klassischer Sicht findet sich in dem Artikel von TELLER /11/ S. 53.

Hier sind N_n und N_s die Anzahldichten der Moleküle in den Zuständen n und s . Setzen wir in den Ausdruck (2.7) die Gl. (2.4) ein, so folgt

$$-dI(\nu) = \frac{h}{c} \nu f(\nu_{ns} - \nu) B_{ns} (N_n - N_s) I(\nu) d\nu. \quad (2.8)$$

Für den Absorptionskoeffizienten erhalten wir daraus aufgrund von Gl. (2.3)

$$\kappa(\nu) = \frac{h}{c} \nu f(\nu_{ns} - \nu) B_{ns} (N_n - N_s) \quad (2.9)$$

bzw. unter Benutzung von Gl. (2.2)

$$\kappa(\nu) = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu f(\nu_{ns} - \nu) (N_n - N_s) |(\vec{\mu})_{ns}|^2 \quad (2.10)$$

In den meisten Fällen interessiert nur der über die ganze Linie integrierte Absorptionskoeffizient. Für diesen bekommen wir unter der Annahme, daß die Halbwertsbreite der Linie klein gegenüber der Frequenz ν ist

$$\kappa_{ns} = \int \kappa(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{3ch} \nu_{ns} (N_n - N_s) |(\vec{\mu})_{ns}|^2. \quad (2.11)$$

Zur Berechnung des totalen Absorptionskoeffizienten benötigen wir, wie man sieht, insbesondere zwei Größen. Die eine ist die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden an dem Übergang beteiligten Zustände. Diese Größe kann, solange die eingestrahlte Intensität so schwach ist, daß das thermische Gleichgewicht durch sie nicht gestört wird, mit Hilfe der Boltzmann-statistik berechnet werden. Die andere Größe ist das Betragsquadrat des Matrixelements des elektrischen Dipolmoments.

Handelt es sich bei dem absorbierenden Medium um ein Gas, so sind bei Abwesenheit äußerer Felder die einzelnen Rotationszustände bezüglich der magnetischen Quantenzahl m entartet. Um die Intensität einer Absorptionslinie zu berechnen, müssen wir daher sowohl die Absorptions- und Emissionsübergänge über die magnetischen Quantenzahlen m und m' des unteren und des oberen Zustands summieren[†]). Zusätzlich sind, da sich ein einzelnes Molekül jeweils nur in einem Zustand mit einer bestimmten magnetischen Quantenzahl m bzw. m' befinden kann, die so berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten noch durch den Entartungsgrad $(2J+1)$ bzw. $(2J'+1)$ des jeweiligen Ausgangszustands zu dividieren. J soll hier wie üblich die Quantenzahl des mechanischen Drehimpulses des Moleküls symbolisieren. Wir erhalten daher, bezeichnen wir die Gesamtheit der Quantenzahlen ohne die magnetische Quantenzahl mit F bzw. F' , für den totalen Absorptionskoeffizienten zu einem Übergang $F - F'$ den Ausdruck

$$K_{F'}^F = \frac{8\pi^3}{3ch} v_{F'} g_F \left(\frac{N_F}{2J+1} - \frac{N_{F'}}{2J'+1} \right) \sum_{mm'} |\langle \vec{\mu} \rangle_{F'm'}^F|^2 \quad (2.12)$$

Hier ist g_F der Gewichtungsfaktor der Kernspinstatistik.

[†]) Soweit es sich um Absorptionsspektren handelt, soll in der vorliegenden Arbeit folgende Konvention gelten. Ungestrichene Quantenzahlen sollen den unteren, gestrichene Quantenzahlen den oberen Zustand bedeuten. Diese Vereinbarung weicht von der in der IR-Spektroskopie üblichen ab (siehe z.B. /41/), erscheint jedoch hier im Sinne einer Anpassung an die beim Ramaneffekt übliche Schreibweise zweckmäßig (siehe dazu die Bemerkung zu Gl. (3.109)).

Zur Berechnung des Intensitätsverlaufs einer Bande haben wir uns also insbesondere mit der Berechnung der

Größe $\sum_{mm'} |(\mu)_{F'm'}^m|^2$ zu befassen.

3. Allgemeine Grundlagen der Theorie des Raman- und Hyper-Ramaneffekts

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, läßt sich der Raman- und der Hyper-Ramaneffekt auch aus klassischer Sicht verstehen. Hierzu entwickelt man das elektrische Dipolmoment, welches durch die eingestrahlte Welle in einem Molekül induziert wird, in eine Potenzreihe nach der elektrischen Feldstärke dieser Welle (siehe Gl. (1.1)). Nimmt man nun an, daß die Zeitabhängigkeit der eingestrahlten Welle durch $e^{-i\omega t}$ beschrieben wird, so ergibt sich für den ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (1.1) dieselbe Zeitabhängigkeit, während der zweite Term eine Zeitabhängigkeit der Form $e^{-2i\omega t}$ annimmt. Wie bekannt, ist nach der klassischen Elektrodynamik die Frequenz des Streulichts durch die Zeitabhängigkeit des induzierten Moments gegeben. Unsere vereinfachte Betrachtung zeigt daher, daß im Spektrum des Streulichts neben der eingestrahlten Frequenz auch die doppelte eingestrahlte Frequenz auftritt, was, wie wir noch sehen werden, mit den Ergebnissen der exakten quantenmechanischen Behandlung des Streuvorgangs übereinstimmt. Vollzieht das Molekül während des Streuvorgangs einen Übergang von einem Zustand k in einen Zustand n , so liefert die quantenmechanische Theorie eine zusätzliche Zeitabhängigkeit des induzierten Moments der Form $e^{-i\omega_{kn}t}$. Dabei entspricht $\hbar\omega_{kn}$ der Energiedifferenz der Zustände des Moleküls vor und nach dem Streuvorgang. Klassisch läßt sich dies vorstellen, wenn man annimmt, daß die Zeitabhängigkeit des induzierten Moments durch die Rotations- und Schwingungsbewegungen eines Moleküls in zusätzlicher Weise moduliert wird. Detaillierte Betrachtungen hierzu finden sich in der Originalliteratur über den Ramaneffekt (/10, 12, 13, 42/). Die zusätzliche Zeitabhängigkeit des induzierten Moments bewirkt, daß im Spektrum des Streulichts neben der Linie der einfachen bzw. der doppelten eingestrahlten Frequenz

(Rayleigh- bzw. Hyper-Rayleighlinie) noch zusätzliche frequenzverschobene Linien auftreten. Man bezeichnet diese Erscheinung als Raman- bzw. Hyper-Ramaneffekt.

3.1. Die korrespondenzmäßige Theorie des Streuvorgangs

Eine einfache Ableitung der Streuformeln bekommt man mit Hilfe einer sog. korrespondenzmäßigen Theorie⁺), wie sie erstmals von KRAMERS und HEISENBERG entwickelt wurde /43/. Diese Methode läuft darauf hinaus, daß man für die Materie Quantentheorie, für die Strahlung dagegen klassische Theorie treibt. Hierzu bestimmt man zunächst die Veränderung der Eigenfunktionen des streuenden Systems infolge der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld der einfallenden Welle. Danach bildet man die Matrixelemente des elektrischen Dipolmoments bezüglich der Eigenfunktionen des gestörten Systems. Aus diesen berechnet sich die Streustrahlung mit Hilfe des korrespondenzmäßigen Postulats, daß die Strahlung eines materiellen Systems durch die Zeitabhängigkeit des Matrixelements des elektrischen Moments in klassischer Weise bestimmt wird. Eine Begründung insbesondere dieses letzten Schritts läßt sich mit Hilfe der Methoden der Quantenfeldtheorie geben.

Was den Ramaneffekt anbelangt, findet man die eben skizzierte Herleitung der Streuformel bei PLACZEK /13/ durchgeführt. Im folgenden wird jedoch ein Verfahren

⁺) Die korrespondenzmäßige Behandlung des Streuproblems besitzt gegenüber einer Durchführung der Rechnung mit Hilfe der Methoden der Quantenfeldtheorie den Vorteil größerer Anschaulichkeit und gestattet außerdem Richtungsabhängigkeit und Depolarisationsgrad der Streustrahlung in einfacher Weise herzuleiten.

zur Berechnung der Eigenfunktionen des gestörten Systems angegeben, das von dem bei PLACZEK verwendeten abweicht. Der Vorzug dieses neuen Verfahrens besteht, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, darin, daß es im Unterschied zur herkömmlichen Störungstheorie erlaubt einen vollständigen Ausdruck für die Eigenfunktionen des gestörten Systems in Form einer Fourierreihe anzuschreiben. Hierdurch ergeben sich einerseits tiefere Einblicke in die theoretischen Zusammenhänge, andererseits eine einfachere Berechnung auch der Effekte höherer Ordnung.

Der Hamiltonoperator H eines Teilchensystems (Moleküls), das sich in einem Strahlungsfeld befindet, läßt sich als Summe aus dem Hamiltonoperator H^0 des ungestörten Teilchensystems und einem Operator H' , der die Wechselwirkung mit der Strahlung berücksichtigt, anschreiben

$$H = H^0 + H'. \quad (3.1)$$

Beschränkt man sich auf die elektrische Dipolnäherung, also auf die Wechselwirkung der eingestrahnten Welle mit dem elektrischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ des Teilchensystems, so gilt für den Operator H'

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}. \quad (3.2)$$

Nimmt man an, daß die Wellenlänge der Strahlung groß ist gegenüber den räumlichen Ausmaßen des streuenden Systems, so kann man die Ortsabhängigkeit der Feldstärke im Bereich des Systems im Rahmen der Dipolnäherung vernachlässigen. Für die Zeitabhängigkeit gilt in komplexer Schreibweise ^{†)}

^{†)} Hier wird wie bei PLACZEK /13/ in Vereinfachung der Schreibweise ein Faktor $\frac{1}{2}$ weggelassen, was jedoch später bei den Intensitätsberechnungen berücksichtigt wird (siehe Gl. (3.90)).

$$\vec{E} = \vec{E} e^{-i\omega t} + \vec{E}^* e^{i\omega t}. \quad (3.3)$$

E wollen wir als komplexe Amplitude der einfallenden Welle bezeichnen. Für H' ergibt sich daraus

$$H' = -\vec{\mu} \vec{E} e^{-i\omega t} - \vec{\mu} \vec{E}^* e^{i\omega t}. \quad (3.4)$$

Es ist zweckmäßig, sich bei der Berechnung der Eigenfunktion des gestörten Systems der Dirac'schen 'bra-ket'-Schreibweise zu bedienen. Dazu soll für die Eigenfunktionen des ungestörten Systems das Symbol $|\psi_n^0\rangle$, für die Eigenfunktionen des gestörten Systems das Symbol $|\psi_n\rangle$ eingeführt werden. Anstatt nun die Eigenfunktionen des gestörten Systems unmittelbar zu berechnen, wie dies in der herkömmlichen Störungstheorie geschieht, wollen wir diese mittelbar mit Hilfe des Projektionsoperators⁺)

$$P_n = |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (3.5)$$

berechnen. Dieser Projektionsoperator besitzt, in Begriffen des Hilbertraums ausgedrückt, die Eigenschaft, daß er einen beliebigen Zustandsvektor auf den Eigenvektor $|\psi_n\rangle$ projiziert (siehe z.B. /44/ CH VII, § 10).

⁺) Da die Eigenfunktionen des gestörten Systems im allgemeinen Linearkombinationen der Eigenfunktionen des ungestörten Systems sind, handelt es sich bei dem Operator (3.5) i.a. um einen zeitabhängigen Operator.

Wenden wir den Operator P_n auf den Eigenvektor $|\psi_n^0\rangle$ des ungestörten Systems an, so erhalten wir daher einen Zustandsvektor, der bis auf einen Normierungsfaktor $\mathcal{N}_n^0$ mit dem Eigenvektor $|\psi_n\rangle$ übereinstimmt. Setzen wir voraus, daß $|\psi_n\rangle$ entsprechend $\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$ normiert ist, so ergibt sich für die Eigenfunktionen des gestörten Systems

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_n^0} P_n |\psi_n^0\rangle \quad (3.6)$$

mit $\mathcal{N}_n^0 = |\langle\psi_n^0|P_n^\dagger P_n|\psi_n^0\rangle|^{\frac{1}{2}} = |\langle\psi_n^0|P_n|\psi_n^0\rangle|^{\frac{1}{2}}.$

Andererseits lassen sich die Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ auch nach den Eigenfunktionen $|\psi_s^0\rangle$ des ungestörten Systems entwickeln. Es gilt

$$|\psi_n\rangle = \sum_s |\psi_s^0\rangle \langle\psi_s^0|\psi_n\rangle. \quad (3.7)$$

Multiplizieren wir Gl. (3.6) von links mit $\langle\psi_s^0|$, so erhalten wir einen einfachen Zusammenhang zwischen den Koeffizienten dieser Entwicklung und den Matrixelementen des Operators P_n . Es gilt

$$\langle\psi_s^0|\psi_n\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_n^0} \langle\psi_s^0|P_n|\psi_n^0\rangle \quad (3.8)$$

Zur Berechnung der Operatoren P_n gehen wir davon aus, daß sich die Zeitabhängigkeit einer Zustandsfunktion $|\psi\rangle$ allgemein mit Hilfe einer unitären Matrix ausdrücken läßt. Es gilt

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

(siehe z.B. MESSIAH /44/ Gl. (VIII. 28)). Wir können daher Gl. (3.5) folgendermaßen umformen

$$\begin{aligned} P_n(t) &= U(t, t_0) |\psi_n(t_0)\rangle \langle \psi_n(t_0)| U^\dagger(t, t_0) \\ &= U(t, t_0) P_n(t_0) U^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Differenzieren wir diesen Ausdruck nach der Zeit und benutzen die Grundgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H U(t, t_0) \quad (3.10)$$

(siehe z.B. /44/ Gl. (VIII.32)), so entsteht

$$\begin{aligned} \dot{P}_n(t) &= \dot{U}(t, t_0) P_n(t_0) U^\dagger(t, t_0) + U(t, t_0) P_n(t_0) \dot{U}^\dagger(t, t_0) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \underbrace{H U(t, t_0) P_n(t_0) U^\dagger(t, t_0)}_{P_n(t)} - \underbrace{U(t, t_0) P_n(t_0) U^\dagger(t, t_0) H}_{P_n(t)} \right\}, \end{aligned}$$

also

$$i\hbar \dot{P}_n(t) = [H, P_n(t)]. \quad (3.11)$$

Ersetzen wir hier H nach Gl. (3.1) und Gl. (3.4), so erhalten wir die Differentialgleichung

$$i\hbar \dot{P}_n = [H^0, P_n] - [\vec{\mu} \vec{E}, P_n] e^{-i\omega t} - [\vec{\mu} \vec{E}^*, P_n] e^{i\omega t} \quad (3.12)$$

Zur Lösung dieser Gleichung machen wir für P_n den Fourieransatz

$$P_n = \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} e^{-i\lambda\omega t} P_n^{(\lambda)} \quad (3.13)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (3.12) ein, so ergibt sich durch Zusammenfassen der Glieder gleicher Zeitabhängigkeit für die Koeffizienten $P_n^{(\lambda)}$ die Rekursionsformel

$$\hbar\lambda\omega P_n^{(\lambda)} = [H^0, P_n^{(\lambda)}] - [\vec{\mu}\vec{E}, P_n^{(\lambda-1)}] - [\vec{\mu}\vec{E}^*, P_n^{(\lambda+1)}]. \quad (3.14)$$

Aus dieser Rekursionsformel können wir die Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ berechnen, wenn wir $P_n^{(0)}$ kennen und außerdem die Annahme machen, daß die Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ mit $\lambda > 0$ und $P_n^{(-\lambda)}$ mit $\lambda > 0$ mit wachsendem λ rasch kleiner werden.

Der Operator $P_n^{(0)}$ ergibt sich aus der Forderung, daß bei Verschwinden der Störung $|\psi_n\rangle$ in $|\psi_n^0\rangle$ übergehen soll. Da $P_n^{(0)}$ den Term nullter Ordnung in Gl. (3.13) darstellt, also den einzigen Term, der keinen Zeitfaktor enthält, muß nach Gl. (3.6) gelten

$$P_n^{(0)} = |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|. \quad (3.15)$$

Zu demselben Ergebnis kommen wir, wenn wir entsprechend der in der Störungstheorie üblichen Weise die Eigenfunktionen des gestörten Systems als Reihen in der Form

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + |\psi_n^1\rangle + \dots \quad (3.16)$$

⁺) Vgl. hierzu Gl. (3.22)

anschreiben, wobei $|\psi_n^1\rangle$ von erster Ordnung klein sein soll. Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (3.5) ein, so erhalten wir für P_n eine Reihe der Form

$$P_n = |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0| + |\psi_n^1\rangle\langle\psi_n^1| + \dots, \quad (3.16a)$$

deren Term nullter Ordnung mit Gl. (3.15) übereinstimmt. Aus Gl. (3.16a) folgt außerdem, daß die restlichen Glieder der Reihe (3.13) zumindest von erster Ordnung klein sein müssen, solange die für jede Art von Störungstheorie notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind, nämlich, daß die Matrixelemente des Störoperators klein sind und die Eigenfunktionen des gestörten Systems nur wenig von denen des ungestörten Systems abweichen. Unter diesen Bedingungen ist darüber hinaus, wie das Ergebnis der Rechnung zeigen wird, auch die oben gemachte Annahme über die Größenordnung der Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ gestattet. Wir können daher in Gl. (3.14) für $\lambda > 0$ jeweils $P_n^{(\lambda+1)}$ neben $P_n^{(\lambda-1)}$ und für $\lambda < 0$ jeweils $P_n^{(\lambda-1)}$ neben $P_n^{(\lambda+1)}$ vernachlässigen. Dadurch vereinfacht sich Gl. (3.15) zu

$$\begin{aligned} \hbar \lambda \omega P_n^{(\lambda)} &= [H^0, P_n^{(\lambda)}] - [\vec{\mu} \vec{E}, P_n^{(\lambda-1)}] \quad \text{für } \lambda > 0 \\ \hbar \lambda \omega P_n^{(\lambda)} &= [H^0, P_n^{(\lambda)}] - [\vec{\mu} \vec{E}^*, P_n^{(\lambda+1)}] \quad \text{für } \lambda < 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich in Rekursionsformeln für die Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ umformen. Es ergibt sich

$$\langle \psi_r^0 | P_n^{(\lambda)} | \psi_s^0 \rangle = \frac{\langle \psi_r^0 | [\vec{\mu} \vec{E}, P_n^{(\lambda-1)}] | \psi_s^0 \rangle}{\hbar (\omega_{rs} - \lambda \omega)}, \quad \lambda > 0$$

$$\langle \psi_r^0 | P_n^{(\lambda)} | \psi_s^0 \rangle = \frac{\langle \psi_r^0 | [\vec{\mu} \vec{E}^*, P_n^{(\lambda+1)}] | \psi_s^0 \rangle}{\hbar (\omega_{rs} - \lambda \omega)}, \quad \lambda < 0$$

(3.18)

mit $\omega_{rs} = \omega_r - \omega_s = \frac{E_r - E_s}{\hbar}$.

Hierdurch sind wir in der Lage, ausgehend von den Matrixelementen

$$\langle \psi_r^0 | P_n^{(0)} | \psi_s^0 \rangle = \langle \psi_r^0 | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | \psi_s^0 \rangle = \delta_{rn} \delta_{ns} \quad (3.19)$$

des Operators $P_n^{(0)}$, welche sich aus Gl. (3.15) ergeben, auch die Matrixelemente der übrigen Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ berechnen zu können. Da die Zeitabhängigkeit der Matrixelemente auf beiden Seiten der Gl. (3.19) dieselbe ist, wollen wir sie abtrennen, indem wir für die Matrixelemente bezüglich der sog. zeitunabhängigen Eigenfunktionen die Abkürzung $(P_n^{(\lambda)})_{rs}$ einführen, d.h. es soll gelten

$$(P_n^{(\lambda)})_{rs} e^{-i\omega_{rs}t} = \langle \psi_r^0 | P_n^{(\lambda)} | \psi_s^0 \rangle \quad (3.20)$$

Damit gehen die Gln. (3.18) über in

$$(P_n^{(\lambda)})_{rs} = \frac{([\vec{\mu}\vec{\epsilon}, P_n^{(\lambda-1)}])_{rs}}{\hbar(\omega_{rs} - \lambda\omega)}, \quad \lambda > 0 \quad (3.21)$$

$$(P_n^{(\lambda)})_{rs} = \frac{([\vec{\mu}\vec{\epsilon}^*, P_n^{(\lambda+1)}])_{rs}}{\hbar(\omega_{rs} - \lambda\omega)}, \quad \lambda < 0$$

Da P_n ein hermitescher Operator ist, muß nach Gl. (3.13) gelten

$$P_n^{(\lambda)+} = P_n^{(-\lambda)} \quad (3.22)$$

bzw. $(P_n^{(\lambda)})_{rs}^* = (P_n^{(-\lambda)})_{sr}$

Daß die in Gl. (3.21) angegebenen Matrixelemente diese Bedingung auch wirklich erfüllen, läßt sich durch vollständige Induktion beweisen. Wie man sieht, ist Gl. (3.22) für $P_n^{(0)}$ unmittelbar erfüllt. Nehmen wir an, sie gilt für $P_n^{(\lambda-1)}$, so gilt wegen der Hermitessität des Operators $\vec{\mu}$

$$([\vec{\mu}\vec{\epsilon}, P_n^{(\lambda-1)}])_{rs}^* = ([\vec{\mu}\vec{\epsilon}, P_n^{(\lambda-1)}])_{sr}^+ = -([\vec{\mu}\vec{\epsilon}^*, P_n^{(-\lambda+1)}])_{sr}. \quad (3.23)$$

Daraus folgt aber

$$(P_n^{(\lambda)})_{rs}^* = \frac{([\vec{\mu}\vec{\epsilon}, P_n^{(\lambda-1)}])_{rs}^*}{\hbar(\omega_{rs} - \lambda\omega)}$$

$$= \frac{([\vec{\mu} \vec{E}^*, P_n^{(-2+1)}])_{sr}}{\hbar (\omega_{sr} + \omega)} = (P_n^{(-2)})_{sr}. \quad (3.24)$$

Für die Matrixelemente des Operators $P_n^{(1)}$ erhalten wir aus Gl. (3.21) und Gl. (3.19) den Ausdruck

$$(P_n^{(1)})_{rs} = \frac{\sum_q \{ (\vec{\mu} \vec{E})_{rq} \delta_{qn} \delta_{ns} - \delta_{rn} \delta_{nq} (\vec{\mu} \vec{E})_{qs} \}}{\hbar (\omega_{rs} - \omega)},$$

$$(P_n^{(1)})_{rs} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{rn} \delta_{ns} - \delta_{rn} (\vec{\mu} \vec{E})_{ns}}{\hbar (\omega_{rs} - \omega)}. \quad (3.25)$$

Wie man dieser Gleichung entnimmt, besitzt der Operator $P_n^{(1)}$ nur in der n -ten Zeile und in der n -ten Spalte nichtverschwindende Matrixelemente. Für diese ergibt sich explizit

$$(P_n^{(1)})_{rn} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{rn}}{\hbar (\omega_{rn} - \omega)} (1 - \delta_{rn}), \quad (3.26a)$$

$$(P_n^{(1)})_{ns} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{ns}}{\hbar (\omega_{sn} + \omega)} (1 - \delta_{ns}). \quad (3.26b)$$

Setzen wir Gl. (3.25) wiederum in Gl. (3.21) ein, so bekommen wir die Matrixelemente des Operators $P_n^{(2)}$.

Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 (P_n^{(2)})_{rs} &= \sum_q \left\{ \frac{(\vec{\mu}\vec{E})_{rq}(\vec{\mu}\vec{E})_{qn}\delta_{ns} - (\vec{\mu}\vec{E})_{rq}\delta_{qn}(\vec{\mu}\vec{E})_{ns}}{\hbar^2(\omega_{qs}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{(\vec{\mu}\vec{E})_{rn}\delta_{nq}(\vec{\mu}\vec{E})_{qs} - \delta_{rn}(\vec{\mu}\vec{E})_{nq}(\vec{\mu}\vec{E})_{qs}}{\hbar^2(\omega_{rq}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} \right\} \\
 &= \sum_q \left\{ \frac{(\vec{\mu}\vec{E})_{rq}(\vec{\mu}\vec{E})_{qn}\delta_{ns}}{\hbar^2(\omega_{qs}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} + \frac{\delta_{rn}(\vec{\mu}\vec{E})_{nq}(\vec{\mu}\vec{E})_{qs}}{\hbar^2(\omega_{rq}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} \right\} \\
 &\quad - \frac{(\vec{\mu}\vec{E})_{rn}(\vec{\mu}\vec{E})_{ns}}{\hbar^2(\omega_{ns}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} - \frac{(\vec{\mu}\vec{E})_{rn}(\vec{\mu}\vec{E})_{ns}}{\hbar^2(\omega_{rn}-\omega)(\omega_{rs}-2\omega)} .
 \end{aligned}$$

(3.27)

Im folgenden werden wir nur die Matrixelemente $(P_n^{(2)})_{rn}$ bzw. $(P_n^{(2)})_{ns}$ benötigen. Für diese vereinfacht sich Gl. (3.27) zu

$$(P_n^{(2)})_{rn} = \sum_q' \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{rq} (\vec{\mu} \vec{E})_{qn}}{\hbar^2 (\omega_{qn} - \omega) (\omega_{rn} - 2\omega)} , \quad (3.28a)$$

$$(P_n^{(2)})_{ns} = \sum_q' \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{nq} (\vec{\mu} \vec{E})_{qs}}{\hbar^2 (\omega_{qn} + \omega) (\omega_{sn} + 2\omega)} . \quad (3.28b)$$

Der Strich am Summenzeichen soll andeuten, daß der Index $q = n$ bei der Summation ausgelassen werden muß. Die Berechnung der Matrixelemente der übrigen Operatoren $P_n^{(2)}$ erfolgt in derselben Weise, wir werden diese Größen im folgenden jedoch nicht explizit benötigen.

Wir wollen nun die gewonnenen Ergebnisse auf den Raman- bzw. Hyper-Ramaneffekt anwenden. Wie bereits ausgeführt, wird die Streustrahlung in der korrespondenzmäßigen Theorie durch die Matrixelemente des Dipolmoments des streuenden Moleküls hinsichtlich der Eigenfunktionen des gestörten Systems beschrieben, also durch die Größen

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle \quad (3.29)$$

Setzen wir hier Gl. (3.6) und Gl. (3.13) ein, so ergibt sich

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_n \mathcal{N}_k} \sum_{s, \lambda} \langle \psi_n^0 | P_n^{(s)\dagger} \vec{\mu} P_k^{(\lambda)} | \psi_k^0 \rangle e^{-i(\lambda - s)\omega t} . \quad (3.30)$$

Gehen wir auf der rechten Seite dieser Gleichung unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit der Eigen-

funktionen $|\psi_k^{\circ}\rangle$ und $|\psi_n^{\circ}\rangle$ zu zeitunabhängigen Matricelementen entsprechend Gl. (3.20) über, so entsteht

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_k \mathcal{N}_n} \sum_{\mathcal{S}, \lambda} (P_n^{(\mathcal{S})} \vec{\mu} P_k^{(\lambda)})_{n_k} e^{-i(\omega_{kn} + (\lambda - \mathcal{S})\omega)t} \quad (3.31a)$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir, indem wir die Glieder gleicher Zeitabhängigkeit rechts des Gleichheitszeichens zusammenfassen

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_k \mathcal{N}_n} \sum_{\Delta \lambda} \left\{ \sum_{\lambda} (P_n^{(\lambda - \Delta \lambda)} \vec{\mu} P_k^{(\lambda)})_{n_k} \right\} e^{-i(\omega_{kn} + \Delta \lambda \omega)t} \quad (3.31b)$$

Für die hier enthaltenen Anteile verschiedener Zeitabhängigkeit, aus denen sich das Matricelement

$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle$ additiv zusammensetzt, wollen wir das Symbol

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\Delta \lambda \omega)} = \vec{\mu}_{n_k}^{(\Delta \lambda \omega)} e^{-i(\omega_{kn} + \Delta \lambda \omega)t}$$

mit

(3.32)

$$\mu_{n_k}^{(\Delta \lambda \omega)} = \frac{1}{\mathcal{N}_n \mathcal{N}_k} \sum_{\lambda} (P_n^{(\lambda - \Delta \lambda)} \vec{\mu} P_k^{(\lambda)})_{n_k}$$

eingeführen. Die Frequenz der zu diesen Übergangsmomenten gehörigen Streustrahlung ist nach dem korrespondenzmäßigen Postulat $\omega_{kn} + \Delta \lambda \omega$. Sie liegt also für

$\Delta \lambda = 1$ in der Umgebung von ω . Entsprechend unseren früheren Ausführungen beschreibt daher der Ausdruck (3.32) für $\Delta \lambda = 1$ den Ramaneffekt. Für $\Delta \lambda = 2$ liegt

die Frequenz der Streustrahlung in der Umgebung von 2ω , so daß der Ausdruck (3.32) für $\Delta\lambda = 2$ den Hyper-Ramaneffekt beschreibt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt wesentlich schwächer als im Ramaneffekt. Man kann daher annehmen, daß auch die einzelnen Summanden in Gl. (3.32) mit wachsendem λ , solange man von Resonanzeffekten absehen kann, rasch abnehmen. Es dürfte daher im allgemeinen genügen, nur die Summanden der ersten Näherung zu berücksichtigen. Dies sind für den Ramaneffekt die Summanden mit $\lambda = 1$ und $\lambda = 0$, für den Hyper-Ramaneffekt die Summanden mit $\lambda = 2, 1, 0$.

3.1.1. Der Polarisierbarkeitstensor

Nach den Ausführungen zu Gl. (3.32) erhalten wir für das Übergangsmoment, welches die Ramanstreuung beschreibt, in erster Näherung

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\omega)} \\
 &= \left\{ (P_n^{(0)} \vec{\mu} P_k^{(1)})_{nk} + (P_n^{(-1)+} \vec{\mu} P_k^{(0)})_{nk} \right\} e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t} \\
 &= \left\{ (\vec{\mu} P_k^{(1)})_{nk} + (P_n^{(1)} \vec{\mu})_{nk} \right\} e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t} \\
 &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{(\vec{\mu})_{nr} (\vec{\mu} \dot{E})_{rk}}{\omega_{rk} - \omega} (1 - \delta_{rk}) + \frac{(\vec{\mu} \dot{E})_{nr} (\vec{\mu})_{rk}}{\omega_{rn} + \omega} (1 - \delta_{rn}) \right\} \\
 & \quad \times e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t} .
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

Zur letzten Umformung wurde Gl. (3.26) benutzt. Die Normierungsfaktoren wurden weggelassen, da sie im Rahmen der in Anschluß an Gl. (3.16a) gemachten störungstheoretischen Voraussetzungen gleich eins zu setzen sind. Der Ausdruck (3.33) stimmt mit dem bei PLACZEK /13/ angegebenen überein.

Zur Interpretation von Gl. (3.33) betrachten wir nochmals Gl. (3.25). Ziehen wir in dieser Gleichung den Amplitudenvektor $\vec{\epsilon}$ aus dem Matrixelement nach rechts heraus, so läßt sich $P_n^{(1)}$ als inneres Produkt eines Vektoroperators mit dem Amplitudenvektor $\vec{\epsilon}$ darstellen. Wir schreiben hierfür symbolisch

$$P_n^{(1)} = \vec{\eta}_n \vec{\epsilon} \quad (3.34)$$

mit

$$(\vec{\eta}_n)_{rs} = \frac{(\vec{\mu})_{rn} \delta_{ns} - \delta_{rn} (\vec{\mu})_{ns}}{\hbar(\omega_{rs} - \omega)}.$$

Setzen wir dies in Gl. (3.33) ein, so entsteht⁺)

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(w)} = (\vec{\mu} \circ \vec{\eta}_k + \vec{\eta}_n \circ \vec{\mu})_{nk} \vec{\epsilon} e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t}. \quad (3.35)$$

⁺) Das Zeichen "o" soll das dyadische Produkt andeuten.

Bei dem Operator $\vec{\mu} \cdot \vec{q}_n + \vec{q}_n \cdot \vec{\mu}$ handelt es sich, wie man sieht, um einen Tensoroperator zweiter Stufe. Wir wollen ihn in Anlehnung an die klassische Betrachtung des Ramaneffekts als Polarisierbarkeitstensor α bezeichnen. Aus Gl. (3.33) erhalten wir für die Matrixelemente der Komponenten dieses Tensors den Ausdruck

$$(\alpha_{ij})_{nk} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{(\mu_i)_{nr}(\mu_j)_{rk}}{\omega_{rk} - \omega} (1 - \delta_{rk}) + \frac{(\mu_j)_{nr}(\mu_i)_{rk}}{\omega_{rn} + \omega} (1 - \delta_{rn}) \right\}. \quad (3.36a)$$

Damit wird aus Gl. (3.33)

$$\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle^{(\omega)} = \sum_j (\alpha_{ij})_{nk} \varepsilon_j e^{-i(\omega_{kn} + \omega)t}. \quad (3.36b)$$

Die Indizes i und j sollen sich auf die Achsen x , y und z eines kartesischen Koordinatensystems beziehen. Aus Gl. (3.36a) ist ersichtlich, daß die Matrixelemente $(\alpha_{ij})_{nk}$ der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors im allgemeinen einen komplexen, nicht-symmetrischen Tensor bilden. Das letztere gilt nicht für $n = k$, also für die unverschobene Streustrahlung. In diesem Fall geht der Polarisierbarkeitstensor unter Berücksichtigung der Beziehung

$$(\vec{\mu}_i)_{kr}^* = (\vec{\mu}_i)_{rk} \quad (3.37)$$

in

$$(\alpha_{ij})_{kk} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{(\mu_i)_{kr}(\mu_j)_{kr}^*}{\omega_{rk} - \omega} + \frac{(\mu_i)_{kr}(\mu_j)_{kr}^*}{\omega_{rk} + \omega} \right\} \quad (3.38)$$

über. Hier sind die beiden Summanden, einzeln betrachtet jeweils Komponenten eines hermiteschen Tensors. Es gilt also

$$(\alpha_{ij})_{kk} = (\alpha_{ji})_{kk}^* \quad (3.39)$$

Der Polarisierbarkeitstensor ist demnach für $n = k$ symmetrisch, wenn er reelle Matrixelemente besitzt. Wie man aus Gl. (3.38) sieht, tritt dies für $\omega = 0$, also für den Fall eines statischen Feldes ein. Die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors sind außerdem reell, wenn der Energieoperator H reell ist, da sich dann die Eigenfunktionen und mit ihnen auch die Matrixelemente des elektrischen Moments reell anschreiben lassen. Dies ist stets bei Abwesenheit äußerer Felder und Vernachlässigung des Spins der Fall (siehe PLACZEK und TELLER /13/ § 5).

Bei der Streuung an Molekülen lassen sich darüber hinaus nach PLACZEK /13/ § 14 noch folgende Aussagen machen. Der Polarisierbarkeitstensor ist dann symmetrisch, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Der Elektronengrundzustand ist nicht wesentlich entartet. Die Energie der eingestrahnten Photonen $\hbar\omega$ ist groß gegenüber den Energiedifferenzen im Niveauschema der Kernbewegung im Elektronengrundzustand. Die eingestrahlte Frequenz ist von Resonanzstellen weit entfernt.

Zur Begründung dieser Aussagen wurde von PLACZEK die sog. Polarisierbarkeitstheorie entwickelt. Sie fußt im wesentlichen auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Danach ist es wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Kernen und Elektronen möglich, die Bestimmung der Energieniveaus und der Eigenfunktionen eines Moleküls in zwei Schritten durchzuführen. Zuerst wird bei festgehaltenen Kernen die Bewegung des Systems der Elektronen im Feld der fixierten Kerne gesondert behandelt. Daraus ergeben sich die Eigenfunktionen und Energieniveaus

veaus des Elektronensystems mit den Kernkoordinaten als Parameter. Danach kann man die Bewegung der Kerne bei gegebenen Elektronenzuständen betrachten. Das führt dazu, daß die Elektronenniveaus infolge ihrer Abhängigkeit von den Kernkoordinaten die Potentialhyperflächen für die Kernbewegung bilden. Die Eigenfunktionen eines Moleküls lassen sich aufgrund dieser Überlegung als Produkte aus den Eigenfunktionen der Elektronen- und der Kernbewegung darstellen. Es gilt

$$|\psi_n\rangle = |\psi_{n_E}(\xi, Q)\rangle |\psi_{n_N}(Q)\rangle \quad (3.40)$$

Hier steht ξ für die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten, Q für die Gesamtheit der Kernkoordinaten, n_E für die Elektronenquantenzahlen und n_N für die Kernquantenzahlen.

Im Rahmen der oben zitierten Bedingungen für die Gültigkeit der Polarisierbarkeitstheorie können wir annehmen, daß das elektrische Feld der eingestrahlten Welle einerseits wegen der großen Masse der Kerne, andererseits wegen des großen Unterschieds zwischen der Frequenz der eingestrahlten Photonen und der Frequenz der Kernschwingungen die Kernbewegung nicht unmittelbar beeinflusst. Wir können daher im Anschluß an die Born-Oppenheimer-Näherung so vorgehen, daß wir zunächst die durch das eingestrahlte Licht bewirkte Veränderung der Elektroneneigenfunktionen bei festgehaltenen Kernen betrachten. Der Projektionsoperator geht dadurch über in

$$P_{n_E}(\xi, Q) = |\psi_{n_E}(\xi, Q)\rangle \langle \psi_{n_E}(\xi, Q)| \quad (3.41)$$

Der Hamiltonoperator des Moleküls reduziert sich bei fixierten Kernen auf den Hamiltonoperator $H_E(\xi, Q)$ des Systems der Elektronen. Der Operator $P_{n_E}(\xi, Q)$ genügt daher der Differentialgleichung

$$i\hbar \dot{P}_{n_E}(\xi, Q) = [H_E^0(\xi, Q), P_{n_E}(\xi, Q)] - [\vec{\mu}(\xi, Q) \vec{E}, P_{n_E}(\xi, Q)] e^{-i\omega t} - [\vec{\mu}(\xi, Q) \vec{E}^*, P_{n_E}(\xi, Q)] e^{i\omega t} \quad (3.42)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung können wir genauso wie bei Gl. (3.12) vorgehen, indem wir für P_{n_E} den Fourieransatz

$$P_{n_E} = \sum_{\lambda} P_{n_E}^{(\lambda)} e^{-i\lambda \omega t} \quad (3.43)$$

machen. Die gesamte Rechnung verläuft daher wie oben. Es ist nur zu beachten, daß die Eigenwerte des Hamiltonoperators $H_E(\xi, Q)$ die Potentialhyperflächen $U_{n_E}(Q)$ der Kernbewegung sind. Wir erhalten deshalb die Matrixelemente der Operatoren $P_{n_E}^{(\lambda)}$, wenn wir in den Gln. (3.19 ff) die Größen $\hbar \omega_{rs}$ durch die Größen $U_{r_E}(Q) - U_{s_E}(Q)$ ersetzen. Mit

$$(P_{n_E}^{(0)})_{r_E s_E} = \delta_{r_E n_E} \delta_{n_E s_E} \quad (3.44)$$

ergibt sich für die Matrixelemente des Operators $P_{n_E}^{(1)}(\xi, Q)$

$$(P_{n_E}^{(1)}(\xi, Q))_{r_E s_E} = \frac{(\vec{\mu}(\xi, Q) \vec{E})_{r_E n_E} \delta_{n_E s_E} - \delta_{r_E n_E} (\vec{\mu}(\xi, Q) \vec{E})_{n_E s_E}}{U_{r_E}(Q) - U_{s_E}(Q) - \hbar \omega} \quad (3.45)$$

Mit Hilfe des Operators $P_{n_E}^{(1)}$ können wir die erste durch die Störung bewirkte Korrektur der Elektroneneigenfunktionen unter Benutzung der Gln. (3.6 - 8) symbolisch folgendermaßen anschreiben

$$P_{n_E}^{(1)} |\psi_{n_E}\rangle e^{-i\omega t} \quad (3.46)$$

$$= |\psi_{n_E}^1\rangle = \sum_{\gamma_E} |\psi_{\gamma_E}^0\rangle \langle \psi_{\gamma_E}^0 | P_{n_E}^{(1)} | \psi_{n_E}^0 \rangle e^{-i\omega t}$$

Unter der Annahme, daß sich die Kerneigenfunktionen nicht ändern, lautet dann die erste Korrektur der gesamten Eigenfunktion des Moleküls¹⁾

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{\gamma_E} |\psi_{\gamma_E}^0\rangle \langle \psi_{\gamma_E}^0 | P_{n_E}^{(1)} | \psi_{n_E}^0 \rangle |\psi_{n_E n_N}^0\rangle e^{-i\omega t} \quad (3.47)$$

bzw. unter Verwendung von Gl. (3.45)

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{\gamma_E} \frac{|\psi_{\gamma_E}^0\rangle \langle \psi_{\gamma_E}^0 | \vec{\mu} \vec{E} | \psi_{n_E}^0 \rangle}{U_{\gamma_E} - U_{n_E} - \hbar \omega} (1 - \delta_{\gamma_E n_E}) |\psi_{n_E n_N}^0\rangle e^{-i\omega t} \quad (3.48)$$

Wir wollen diesen Ausdruck mit der exakten Formel für die erste Korrektur

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{\gamma} \frac{|\psi_{\gamma}\rangle \langle \psi_{\gamma} | \vec{\mu} \vec{E} | \psi_s \rangle}{\hbar (\omega_{\gamma n} - \omega)} (1 - \delta_{\gamma n}) e^{-i\omega t} \quad (3.49)$$

¹⁾ Die Funktion $|\psi_n^1\rangle$ stimmt in der hier gegebenen Definition nicht mit $|\psi_n^1\rangle$ in Gl. (3.16) überein. Die letztgenannte Größe ist mit $(P_n^{(1)} e^{-i\omega t} + P_n^{(1)} e^{i\omega t}) |\psi_n^0\rangle$ identisch.

die sich aus Gl. (3.26a) ergibt, vergleichen. Ersetzen wir hier die Eigenfunktionen nach Gl. (3.40), so folgt

$$\begin{aligned}
 |\psi_n^{\wedge}\rangle \\
 = \sum_{\tau_E} \sum_{\tau_N} \frac{|\psi_{\tau_E}^{\circ}\rangle |\psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}\rangle \langle \psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}| \langle \psi_{\tau_E}^{\circ}| \vec{\mu} \vec{E} |\psi_n^{\circ}\rangle |\psi_{n \tau_N}^{\circ}\rangle}{\hbar (\omega_{\tau_N} - \omega)} \\
 \times (1 - \delta_{\tau_E \tau_N}^{\tau_E \tau_N}) e^{-i\omega t}.
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

Um Gl. (3.50) in Gl. (3.48) zu überführen, ersetzen wir zunächst $\hbar \omega_{\tau_N}$ durch $U_{\tau_E} - U_{n \tau_E}$. Der Fehler, welcher hierdurch entsteht, ist klein, solange entsprechend den eingangs gemachten Voraussetzungen die Bedingung

$$\hbar \omega_{\tau_E \tau_N} \ll \hbar (\omega_{\tau_N} - \omega) \tag{3.51}$$

erfüllt ist. Damit wird aber der Nenner in Gl. (3.50) von den Kernquantenzahlen unabhängig. Das zweite Summenzeichen wirkt daher nur noch auf die Größen

$|\psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}\rangle \langle \psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}|$. Da jedoch die Kerneigenfunktionen jedes Elektronenzustandes ein vollständiges Funktionensystem bilden, gilt

$$\sum_{\tau_E} |\psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}\rangle \langle \psi_{\tau_E \tau_N}^{\circ}| = 1 \tag{3.52}$$

für jedes τ_E . Somit entfällt in Gl. (3.50) die Summation über die Kernzustände. Gl. (3.50) geht auf diese Weise, vernachlässigt man noch das Niveau $\tau_E = n_E$ bei der Summation über die Elektronenzustände, in Gl. (3.48) über. Man kann also im Rahmen der Placzekschen Bedingungen Gl. (3.49) durch Gl. (3.48) ersetzen.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich für das Übergangsmoment innerhalb der Grenzen der Polarisierbarkeitstheorie folgende Umformung

$$\begin{aligned} & \langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\omega)} \\ &= \left(\sum_{\tau_E} \left\{ \frac{(\vec{\mu})_{n_E \tau_E} (\vec{\mu} \vec{E})_{\tau_E k_E}}{U_{\tau_E} - U_{k_E} - \hbar \omega} (1 - \delta_{\tau_E k_E}) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{n_E \tau_E} (\vec{\mu})_{\tau_E k_E}}{U_{\tau_E} - U_{n_E} + \hbar \omega} (1 - \delta_{\tau_E n_E}) \right\} \right)_{n_N k_N} e^{-i(\omega_{k_N} + \omega)t}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Sehen wir vom elektronischen Ramaneffekt ab und nehmen außerdem an, daß der Elektronengrundzustand nicht entartet ist, so können wir $n_e = k_e = 0$ setzen. Damit lautet Gl. (3.53) in Komponentenschreibweise

$$\begin{aligned} & \langle \psi_n | \mu_i | \psi_n \rangle^{(\omega)} \\ &= \sum_j \left(\sum_{\tau_E} \left\{ \frac{(\mu_i)_{0 \tau_E} (\mu_j)_{\tau_E 0}}{U_{\tau_E} - U_0 - \hbar \omega} + \frac{(\mu_j)_{0 \tau_E} (\mu_i)_{\tau_E 0}}{U_{\tau_E} - U_0 + \hbar \omega} \right\} \right)_{n_N k_N} e^{-i(\omega_{k_N n_N} + \omega)t}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Wie man unter Berücksichtigung der Gl. (3.37) erkennt, ist jeder der beiden Ausdrücke in der großen runden Klammer ein hermitescher und im Falle der Realität des Hamiltonoperators ein symmetrischer Tensor. Bei PLACZEK wird außerdem gezeigt, daß sich diese Aussagen auch machen lassen, wenn der Elektronengrundzustand nicht wesentlich entartet ist. Diesbezüglich sei jedoch auf die Originalarbeit /13/ § 14 verwiesen.

Den Ausdruck in der großen runden Klammer in Gl. (3.54) wollen wir als Polarisierbarkeitstensor $\alpha_{ij}(Q)$ eines Moleküls im engeren Sinne bezeichnen. Er hängt nur noch von den Kernkoordinaten ab. Für das Übergangsmoment eines Moleküls können wir damit in abgekürzter Form schreiben

$$\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle^{(\omega)} = \sum_j (\alpha_{ij}(Q))_{n_k k_n} \epsilon_j e^{-i(\omega_{k_n n} + \omega)t} \quad (3.55)$$

Wie schon PLACZEK /13/ betont hat, beruhen die speziellen Eigenschaften des Ramaneffekts an Molekülen auf der Wechselwirkung von Kern- und Elektronenbewegung. In unserer Betrachtung kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß der Projektionsoperator $P_{n_E}(\{j, Q\})$ die Kernkoordinaten als Parameter enthält.

Ist der Polarisierbarkeitstensor $\alpha_{ij}(Q)$ reell und damit symmetrisch, so ist er äquivalent der klassischen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Moleküls. Klassisch entspricht der Bildung der Matrixelemente bezüglich der Kernquantenzahlen die Zerlegung der Polarisierbarkeit, die wegen der Kernbewegung zeitabhängig zu denken ist, in zeitliche Fourier-Komponenten bezüglich der Kernfrequenzen. Ihre Zusammensetzung mit der einfallenden Welle liefert dann die bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnte Modulation der eingestrahlten Frequenz (siehe /13/ § 14 und /10/).

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß der Ramaneffekt nur in erster Näherung durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben wird. Berücksichtigt man in Gl. (3.32) noch den Summanden mit $\lambda = 2$, so ist zu bedenken, daß sich dieser Summand nach Gl. (3.21) wie ein Tensor vierter Stufe verhält. Inwieweit dieser Beitrag vierter Stufe, z.B. im Fall der Resonanz (2-Photonen-Resonanz) einen Einfluß auf die Struktur der Ramanbanden ausübt, wurde bisher noch nicht untersucht.

3.1.2. Der Hyper-Polarisierbarkeitstensor

Für das Übergangsmoment zur Hyper-Ramanstreuung ergibt sich aus Gl. (3.32) in erster Näherung

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(2\omega)} \\
 &= \left\{ (P_n^{(0)} \vec{\mu} P_k^{(2)})_{nk} + (P_n^{(-1)+} \vec{\mu} P_k^{(1)})_{nk} + (P_n^{(-2)+} \vec{\mu} P_k^{(0)})_{nk} \right\} e^{-i(\omega_{kn}+2\omega)t} \\
 &= \left\{ (\vec{\mu} P_k^{(2)})_{nk} + (P_n^{(1)} \vec{\mu} P_k^{(1)})_{nk} + (P_n^{(2)} \vec{\mu})_{nk} \right\} e^{-i(\omega_{kn}+2\omega)t} \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{r,s} \left\{ \frac{(\vec{\mu})_{nr} (\vec{\mu} \vec{E})_{rs} (\vec{\mu} \vec{E})_{sk}}{(\omega_{sk}-\omega)(\omega_{rk}-2\omega)} (1-\delta_{sk}) \right. \\
 &\quad + \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{nr} (\vec{\mu})_{rs} (\vec{\mu} \vec{E})_{sk}}{(\omega_{rn}+\omega)(\omega_{sk}-\omega)} (1-\delta_{sk})(1-\delta_{rn}) \\
 &\quad \left. + \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{nr} (\vec{\mu} \vec{E})_{rs} (\vec{\mu})_{sk}}{(\omega_{rn}+\omega)(\omega_{sn}+2\omega)} (1-\delta_{rn}) \right\} \\
 &\quad e^{-i(\omega_{kn}+2\omega)t}
 \end{aligned}$$

(3.56)

Zur letzten Umformung dieser Gleichung wurden die Gl. (3.26) und (3.28) benutzt. Für die Normierungsfaktoren gilt dasselbe wie beim gewöhnlichen Ramanefekt (vgl. Bemerkungen zu Gl. (3.33)). Der erhaltene Ausdruck stimmt mit dem von LONG und STANTON /32/ und bereits früher von anderen Autoren (siehe Einleitung) angegebenen Ausdruck für das Übergangsmoment im wesentlichen überein. Der einzige Unterschied besteht in der Auslassung der Niveaus $s = k$ bzw. $r = n$ bei der Summation, welche bei den anderen Autoren nicht ausdrücklich vermerkt wird.

Zieht man aus dem Summenausdruck in Gl. (3.56) den Amplitudenvektor $\vec{\epsilon}$ nach rechts heraus, so läßt sich jeder einzelne der drei Summanden in der geschweiften Klammer als das direkte Produkt dreier Vektorenoperatoren anschreiben. Wir können daher Gl. (3.56) folgendermaßen umformen

$$\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle^{(2\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{jq} (\beta'_{ijq})_{nk} \epsilon_j \epsilon_q e^{-i(\omega_{kn} + 2\omega)t}, \quad (3.57)$$

wobei die Komponenten des Tensors $(\beta'_{ijq})_{nk}$ durch

$$\begin{aligned} & (\beta'_{ijq})_{nk} \\ &= \frac{2}{\hbar^2} \sum_{rs} \left\{ \frac{(\mu_i)_{nr} (\mu_q)_{rs} (\mu_j)_{sk}}{(\omega_{sk} - \omega)(\omega_{rk} - 2\omega)} (1 - \delta_{sk}) \right. \\ & \quad + \frac{(\mu_q)_{nr} (\mu_i)_{rs} (\mu_j)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega)(\omega_{sk} - \omega)} (1 - \delta_{sk})(1 - \delta_{rn}) \\ & \quad \left. + \frac{(\mu_j)_{nr} (\mu_q)_{rs} (\mu_i)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega)(\omega_{sn} + 2\omega)} (1 - \delta_{rn}) \right\} \end{aligned} \quad (3.58)$$

gegeben sind. Die Indizes i, j und q sollen wiederum den Achsen eines kartesischen Koordinatensystems entsprechen. Der Tensor $(\beta'_{ijq})_{nk}$ wurde mit einem Apostroph versehen. Dies geschah deshalb, weil sich dieser Tensor mit Hilfe von Gl. (3.58) nicht eindeutig definieren läßt. Vertauscht man nämlich in Gl. (3.58) in einem der Summanden in der geschweiften Klammer willkürlich die Indizes j und q gegenüber den anderen Summanden, so ändert sich dadurch der Ausdruck (3.57) nicht. Um eindeutige Verhältnisse zu schaffen, ist es nötig, statt des Tensors $(\beta'_{ijq})_{nk}$ den Tensor

$$(\beta_{ijq})_{nk} = \frac{1}{2} [(\beta'_{ijq})_{nk} + (\beta'_{iqj})_{nk}] \quad (3.59)$$

einzuführen. Das Übergangsmoment ändert sich hierdurch nicht. Gl. (3.57) nimmt die Form

$$\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle^{(2\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{jq} (\beta_{ijq})_{nk} \varepsilon_j \varepsilon_q e^{-i(\omega_{kn} + 2\omega)t} \quad (3.60)$$

an. Aus Gl. (3.59) folgt, daß der Tensor $(\beta_{ijq})_{nk}$ bezüglich einer Vertauschung der beiden letzten Indizes symmetrisch ist. Wir wollen für diesen Tensor in Anlehnung an unsere früheren klassischen Betrachtungen die Bezeichnung Hyper-Polarisierbarkeitstensor einführen. Bei LONG und STANTON /33/ wird die Größe $(\beta'_{iqq})_{nk}$ als Hyper-Polarisierbarkeitstensor definiert. Wie jedoch die eben durchgeführten Überlegungen zeigen, ist diese Definition nicht korrekt. Dies ergibt sich insbesondere auch, wenn man den Fall der Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz (siehe Gl. (3.79)) betrachtet.

Der Tensor β_{ijq} sowie seine Matrixelemente sind ebenso wie dies beim Polarisierbarkeitstensor der Fall ist, reell, solange der Hamiltonoperator des Systems reell ist (siehe Abschnitt 3.1.1.) Aus der Realität

des β -Tensors läßt sich jedoch nicht folgern, daß für $n = k$, also im Falle der sog. Hyper-Rayleighstreuung, die Größen $(\beta_{ijq})_{kk}$ einen symmetrischen Tensor bilden. In dieser Hinsicht weicht das Verhalten des Hyper-Polarisierbarkeitstensors von dem des Polarisierbarkeitstensors ab. Die bei LONG und STANTON /33/ aufgestellte gegenteilige Behauptung ist nicht berechtigt. LONG und STANTON machten wahrscheinlich den Fehler, die drei Terme in Gl. (3.58) miteinander zu vergleichen. Dies ist jedoch wegen der verschiedenen Nenner nicht möglich. Das unterschiedliche Verhalten von Polarisierbarkeitstensor und Hyper-Polarisierbarkeitstensor hat seine tiefere Ursache offenbar darin, daß bei der Rayleighstreuung eingestrahktes und gestreutes Photon gleiche Frequenz besitzen und somit miteinander vertauschbar sind, während bei der Hyper-Rayleighstreuung das gestreute Photon die doppelte Frequenz besitzt, wie die beiden eingestrahkten. Somit sind nur die beiden eingestrahkten Photonen miteinander vertauschbar, was sich im Symmetrieverhalten des β -Tensors widerspiegelt. In Übereinstimmung mit dem klassischen Hyper-Polarisierbarkeitstensor wird der β -Tensor unter der Nebenbedingung $n = k$ für verschwindendes ω also im Falle eines statischen Feldes symmetrisch. Denn dann werden in Gl. (3.58) alle Nenner gleich. $(\beta_{ijk})_{kk}$ setzt sich folglich nach Gl. (3.59) unter diesen Bedingungen aus sechs Termen zusammen, die alle möglichen Permutationen der Indizes i, j, q enthalten.

Wie für den Ramaneffekt läßt sich auch für den Hyper-Ramaneffekt für die Streuung an Molekülen eine Hyper-Polarisierbarkeitstheorie entwickeln. Hierzu knüpfen wir an die Ergebnisse des Abschnitts 3.1.1. an. Wir berechnen zunächst die Matricelemente des durch Gl. (3.43) definierten Operators $P_{nE}^{(2)}$. Entsprechend den Ausführungen des letzten Abschnitts ergibt sich in Analogie zu den Gln. (3.28)

$$(P_{n_E}^{(2)})_{r_E n_E} = \sum_{q_E} ' \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{r_E q_E} (\vec{\mu} \vec{E})_{q_E n_E}}{(U_{q_E} - U_{n_E} - \hbar \omega)(U_{r_E} - U_{n_E} - 2\hbar \omega)}, \quad (3.61a)$$

$$(P_{n_E}^{(2)})_{n_E s_E} = \sum_{q_E} ' \frac{(\vec{\mu} \vec{E})_{n_E q_E} (\vec{\mu} \vec{E})_{q_E s_E}}{(U_{q_E} - U_{n_E} + \hbar \omega)(U_{s_E} - U_{n_E} + 2\hbar \omega)} \quad (3.61b)$$

Machen wir wiederum die Annahme, daß die Störung nicht unmittelbar auf die Kernwellenfunktionen wirkt, so folgt aus Gl. (3.61a) für die zweite Korrektur zu den Wellenfunktionen des Moleküls

$$\begin{aligned} |\Psi_n^{(2)}\rangle &= P_{n_E}^{(2)} |\Psi_{n_E}^0\rangle |\Psi_{n_E n_N}^0\rangle e^{-2i\omega t} \\ &= \sum_{q_E} ' \frac{\langle \Psi_{r_E}^0 | \langle \Psi_{r_E}^0 | \vec{\mu} \vec{E} | \Psi_{q_E}^0 \rangle \langle \Psi_{q_E}^0 | \vec{\mu} \vec{E} | \Psi_{n_E}^0 \rangle}{(U_{q_E} - U_{n_E} - \hbar \omega)(U_{r_E} - U_{n_E} - 2\hbar \omega)} |\Psi_{n_E n_N}^0\rangle e^{-2i\omega t} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Wir vergleichen diesen Ausdruck mit dem exakten Ausdruck für die zweite Korrektur

$$|\psi_n^2\rangle = P_n^{(2)} |\psi_n^0\rangle e^{-2i\omega t}$$

$$= \sum_{r \in q_E} \sum_{r_N \in q_N} \frac{(1 - \delta_{r \in q_N})}{\hbar^2 (\omega_{qn} - \omega)(\omega_{rn} - 2\omega)} \quad (3.63)$$

$$|\psi_{r_E}^0\rangle |\psi_{r_N}^0\rangle \langle \psi_{r_E}^0 | \langle \psi_{r_N}^0 | \vec{\mu} \vec{E} | \psi_{q_E}^0 \rangle |\psi_{q_N}^0\rangle$$

$$\langle \psi_{q_E}^0 | \langle \psi_{q_N}^0 | \vec{\mu} \vec{E} | \psi_{r_E}^0 \rangle |\psi_{r_N}^0\rangle e^{-2i\omega t}.$$

In diesem Ausdruck kann man unter den Bedingungen

$$\hbar \omega_{qn} \ll \hbar (\omega_{qn} - \omega),$$

$$\hbar \omega_{rn} \ll \hbar (\omega_{rn} - 2\omega). \quad (3.64)$$

also, wenn sowohl ω als auch 2ω von Resonanzstellen weit entfernt ist, ω_{qn} durch $U_{qE} - U_{nE}$ und ω_{rn} durch $U_{rE} - U_{nE}$ ersetzen. Damit wirkt das zweite Summenzeichen nur noch auf die Kerneigenfunktionen im Zähler, wodurch der Ausdruck (3.63) wegen Gl. (3.52) in den Ausdruck (3.62) übergeht.

Benutzen wir für die erste Korrektur zu den Wellenfunktionen die Ergebnisse des letzten Abschnitts, so können wir nun mit den Gln. (3.56), (3.58) und (3.60) in derselben Weise verfahren wie mit den entsprechenden Gleichungen für den gewöhnlichen Ramaneffekt. Als Ergebnis dieser Umformungen erhalten wir

$$\langle \Psi_n | \vec{\mu}_i | \Psi_k \rangle^{(2\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{j,q} (\beta_{ijq}(Q))_{n_N k_N} \epsilon_j \epsilon_q e^{-i(\omega_{k_N n_N} + 2\omega)t} \quad (3.65)$$

mit

$$\beta_{ijq}(Q) = \frac{1}{2} [\beta'_{ijq}(Q) + \beta'_{iqj}(Q)] \quad (3.66)$$

und

$$\begin{aligned} \beta'_{ijq}(Q) = 2 \sum_{\tau_E s_E} \left\{ \frac{(\mu_i)_{0\tau_E} (\mu_j)_{\tau_E s_E} (\mu_q)_{s_E 0}}{(U_{s_E} - U_0 - \hbar\omega)(U_{\tau_E} - U_0 - 2\hbar\omega)} (1 - \delta_{s_E 0}) \right. \\ + \frac{(\mu_j)_{0\tau_E} (\mu_i)_{\tau_E s_E} (\mu_q)_{s_E 0}}{(U_{\tau_E} - U_0 + \hbar\omega)(U_{s_E} - U_0 - \hbar\omega)} (1 - \delta_{s_E 0})(1 - \delta_{0\tau_E}) \\ \left. + \frac{(\mu_j)_{0\tau_E} (\mu_q)_{\tau_E s_E} (\mu_i)_{s_E 0}}{(U_{\tau_E} - U_0 + \hbar\omega)(U_{s_E} - U_0 + 2\hbar\omega)} (1 - \delta_{\tau_E 0}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichungen wird neben den Voraussetzungen für die Polarisierbarkeitstheorie noch durch die Bedingungen (3.64) eingeschränkt.

Der Tensor (3.66) stellt die dynamische Hyper-Polarisierbarkeit eines Moleküls im Elektronengrundzustand dar. Aus Gl. (3.67) sieht man, daß dieser Tensor aus denselben Gründen, wie sie bereits für die Hy-

per-Rayleighstreuung angeführt wurden, nur bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrisch ist. Vollständige Symmetrie ergibt sich wiederum für $\omega = 0$, also für den Fall eines statischen Feldes. Die von LONG und STANTON /33/ aufgestellte gegenteilige Behauptung, der β -Tensor sei im Rahmen der Hyper-Polarisierbarkeitstheorie völlig symmetrisch, dürfte damit widerlegt sein. Auch die von vielen anderen Autoren (/35, 28, 29, 37, 38, 39, 40/) weniger streng formulierte Annahme, der Hyper-Polarisierbarkeitstensor sei im allgemeinen ein symmetrischer Tensor, scheint aus dieser Sicht fragwürdig zu sein. Der Ausnahmefall, daß die Bedingungen der Hyper-Polarisierbarkeitstheorie erfüllt sind und zugleich $\frac{2\hbar\omega}{U_{r_E} - U_0} \ll 1$

gilt, woraus sich ergibt, daß die Nenner in Gl. (3.67) nahezu gleich sind (siehe CHRISTIE und LOCKWOOD /36/), dürfte selten eintreten. Denn dazu ist, wie man sieht, notwendig, daß sowohl $U_{r_E} - U_0 \gg 2\hbar\omega$ (für alle r) als auch $\omega_{r_{NN}} \ll \omega$ erfüllt ist. Dies setzt wiederum voraus, daß das Elektronengrundniveau und das erste angeregte Elektronenniveau sehr weit voneinander entfernt sind, wie dies z.B. beim Wasserstoffmolekül der Fall ist. Immerhin mag es in gewissen Fällen sinnvoll sein, zunächst nur den symmetrischen Anteil des Hyper-Polarisierbarkeitstensors zu betrachten.

3.1.3. Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz

Wir wollen nun noch den Fall betrachten, daß das eingestrahlte Licht aus zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz besteht. Für den Ramaneffekt ergeben sich hieraus keine besonderen Probleme; jeder der Wellenzüge erzeugt sein eigenes Ramanspektrum. Beim Hyper-Ramaneffekt erzeugt auch jeder der Wellenzüge sein eigenes Hyper-Ramanspektrum und zwar ebenfalls jeweils bei der doppelten eingestrahlten Frequenz der einzelnen Wellenzüge. Es besteht aber noch die Möglichkeit, daß das eine der beiden eingestrahlten Photonen aus dem ersten,

das andere aus dem zweiten Wellenzug stammt oder umgekehrt. Das zugehörige Hyper-Ramanspektrum liegt dann in der Umgebung der Summe der beiden eingestrahlten Frequenzen. Wir wollen diesen Vorgang im folgenden näher untersuchen.

Setzt sich das eingestrahlte Licht aus zwei Wellenzügen der Frequenzen ω_a und ω_b zusammen, so lautet der Wechselwirkungsoperator H'

$$H' = H'_a + H'_b$$

mit

$$\begin{aligned} H'_a &= -\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a e^{-i\omega_a t} - \vec{\mu} \vec{\epsilon}_a^* e^{i\omega_a t}, \\ H'_b &= -\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b e^{-i\omega_b t} - \vec{\mu} \vec{\epsilon}_b^* e^{i\omega_b t}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Damit geht Gl. (3.1) über in

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{P}_n &= [H^0, P_n] - [\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a, P_n] e^{-i\omega_a t} - [\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a^*, P_n] e^{i\omega_a t} \\ &\quad - [\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b, P_n] e^{-i\omega_b t} - [\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b^*, P_n] e^{i\omega_b t}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung machen wir für P_n den doppelten Fourieransatz

$$P_n = \sum_{\lambda, \vartheta = -\infty}^{\infty} e^{-i(\lambda\omega_a + \vartheta\omega_b)t} P_n^{(\lambda, \vartheta)}. \quad (3.70)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (3.69) ein, so bekommen wir für die Koeffizienten $P_n^{(\lambda, \vartheta)}$ die Rekursionsformel

$$\begin{aligned} \hbar(\lambda\omega_a + g\omega_b)P_n^{(\lambda,s)} &= [H^0, P_n^{(\lambda,s)}] \\ &- [\vec{\mu}\vec{E}_a, P_n^{(\lambda-1,s)}] - [\vec{\mu}\vec{E}_a^*, P_n^{(\lambda+1,s)}] \\ &- [\vec{\mu}\vec{E}_b, P_n^{(\lambda,s-1)}] - [\vec{\mu}\vec{E}_b^*, P_n^{(\lambda,s+1)}]. \end{aligned} \quad (3.71)$$

In dieser Gleichung können wir nun dieselben Vernachlässigungen machen wie in Gl. (3.14), sofern wir die im Anschluß an Gl. (3.14) gemachten Voraussetzungen als erfüllt betrachten. Dadurch zerfällt Gl. (3.71) in zwei Teilgleichungen der Form

$$\begin{aligned} \hbar(\lambda\omega_a + g\omega_b)P_n^{(\lambda,s)} &= [H^0, P_n^{(\lambda,s)}] - [\vec{\mu}\vec{E}_a, P_n^{(\lambda-1,s)}] \\ &- [\vec{\mu}\vec{E}_b, P_n^{(\lambda,s-1)}] \quad \text{für } \lambda, s > 0, \end{aligned} \quad (3.72a)$$

$$\begin{aligned} \hbar(\lambda\omega_a + g\omega_b)P_n^{(\lambda,s)} &= [H^0, P_n^{(\lambda,s)}] - [\vec{\mu}\vec{E}_a^*, P_n^{(\lambda+1,s)}] \\ &- [\vec{\mu}\vec{E}_b^*, P_n^{(\lambda,s+1)}] \quad \text{für } \lambda, s < 0. \end{aligned} \quad (3.72b)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich die Operatoren $P_n^{(\lambda,s)}$ berechnen, wenn wir die Operatoren $P_n^{(\lambda,0)}$ und $P_n^{(0,s)}$ kennen. Diese ergeben sich jedoch aus der Forderung, daß P_n bei Verschwinden des Operators H_a' bzw. H_b' in eine Lösung der Differentialgleichung

(3.73a)

$$\dot{P}_n = [H^0 + H'_b, P_n]$$

bzw. $\dot{P}_n = [H^0 + H'_a, P_n]$ (3.73b)

übergehen soll. Die Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(\lambda, 0)}$ bzw. $P_n^{(0, \lambda)}$ erhalten wir daher, wenn wir in den früher für die Operatoren $P_n^{(\lambda)}$ angegebenen Ausdrücken ω durch ω_a bzw. ω_b ersetzen.

Wie man aus Gl. (3.70) sieht, benötigen wir zur Berechnung des Übergangsmoments für die Hyper-Ramanstreuung zweier Photonen verschiedener Frequenz die Matrixelemente der Operatoren $P_n^{(1,1)}$ und $P_n^{(-1,-1)}$, welche analog zu Gl. (3.22) durch die Bezeichnung

$$P_n^{(-1,-1)+} = P_n^{(1,1)} \quad (3.74)$$

miteinander verknüpft sind.

Für die Matrixelemente des Operators $P_n^{(1,1)}$ bekommen wir aus Gl. (3.72a) unter Verwendung von

$$(P_n^{(0,1)})_{rs} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_b)_{rn} \delta_{ns} - \delta_{rn} (\vec{\mu} \vec{E}_b)_{ns}}{\hbar (\omega_{rs} - \omega_b)} \quad (3.75)$$

und

$$(P_n^{(1,0)})_{rs} = \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_a)_{rn} \delta_{ns} - \delta_{rn} (\vec{\mu} \vec{E}_a)_{ns}}{\hbar (\omega_{rs} - \omega_a)} \quad (3.76)$$

die Ausdrücke

$$(P_n^{(1,1)})_{nn} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_q' \left\{ \frac{(\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a)_{nq} (\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b)_{qn}}{(\omega_{qn} - \omega_b)(\omega_{nn} - \omega_a - \omega_b)} + \frac{(\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b)_{nq} (\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a)_{qn}}{(\omega_{qn} - \omega_a)(\omega_{nn} - \omega_a - \omega_b)} \right\}, \quad (3.77a)$$

$$(P_n^{(1,1)})_{ns} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_q' \left\{ \frac{(\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b)_{nq} (\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a)_{qs}}{(\omega_{qn} + \omega_b)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} + \frac{(\vec{\mu} \vec{\epsilon}_a)_{nq} (\vec{\mu} \vec{\epsilon}_b)_{qs}}{(\omega_{qn} + \omega_a)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} \right\}. \quad (3.77b)$$

Damit sind wir in der Lage, das Übergangsmoment für den Fall einer Streuung zweier Photonen verschiedener Frequenz anschreiben zu können. Es lautet

$$\begin{aligned} & \langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\omega_a + \omega_b)} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (P_n^{(0,0)} \vec{\mu} P_k^{(1,1)})_{nk} + (P_n^{(0,-1)+} \vec{\mu} P_k^{(1,0)})_{nk} \right. \\ & \quad \left. + (P_n^{(-1,0)+} \vec{\mu} P_k^{(0,1)})_{nk} + (P_n^{(-1,-1)+} \vec{\mu} P_k^{(0,0)})_{nk} \right\} \\ & \quad e^{-i(\omega_{kn} + \omega_a + \omega_b)t} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (\vec{\mu} P_k^{(1,1)})_{nk} + (P_n^{(0,1)} \vec{\mu} P_k^{(1,0)})_{nk} \right. \\ & \quad \left. + (P_n^{(1,0)} \vec{\mu} P_k^{(0,1)})_{nk} + (P_n^{(1,1)} \vec{\mu})_{nk} \right\} \\ & \quad e^{-i(\omega_{kn} + \omega_a + \omega_b)t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{r,s} \left\{ \frac{(\vec{\mu})_{nr} (\vec{\mu} \vec{E}_b)_{rs} (\vec{\mu} \vec{E}_a)_{sk}}{(\omega_{sk} - \omega_a)(\omega_{rk} - \omega_a - \omega_b)} (1 - \delta_{sk}) \right. \\
 &\quad + \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_b)_{nr} (\vec{\mu})_{rs} (\vec{\mu} \vec{E}_a)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_b)(\omega_{sk} - \omega_a)} (1 - \delta_{sk}) (1 - \delta_{rn}) \\
 &\quad + \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_a)_{nr} (\vec{\mu} \vec{E}_b)_{rs} (\vec{\mu})_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_a)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} (1 - \delta_{rn}) \\
 &\quad + \frac{(\vec{\mu})_{nr} (\vec{\mu} \vec{E}_a)_{rs} (\vec{\mu} \vec{E}_b)_{sk}}{(\omega_{sk} - \omega_b)(\omega_{rk} - \omega_a - \omega_b)} (1 - \delta_{sk}) \\
 &\quad + \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_a)_{nr} (\vec{\mu})_{rs} (\vec{\mu} \vec{E}_b)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_a)(\omega_{sk} - \omega_b)} (1 - \delta_{sk}) (1 - \delta_{rn}) \\
 &\quad \left. + \frac{(\vec{\mu} \vec{E}_b)_{nr} (\vec{\mu} \vec{E}_a)_{rs} (\vec{\mu})_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_b)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} (1 - \delta_{rn}) \right\} \\
 &\times e^{-i(\omega_{kn} + \omega_a + \omega_b)t} .
 \end{aligned}
 \tag{3.78}$$

In dieser Gleichung wurde noch ein zusätzlicher Faktor $\frac{1}{2}$ vor die geschweifte Klammer gesetzt, der sich nicht unmittelbar aus den bisherigen Überlegungen ergibt. Der Anlaß zur Einführung dieses Faktors $\frac{1}{2}$ war, daß beim Übergang der beiden Frequenzen ω_a und ω_b in-
einander eine Bilanz der Streuintensitäten entsprechend Gl. (3.125) und (3.126) erfüllt sein muß. Es müssen die Intensitäten der zu den Streufrequenzen $2\omega_a$, $2\omega_b$ und $\omega_a + \omega_b$ gehörigen Hyper-Ramanspektren zusammen im Grenzfall $\omega_a = \omega_b$ dieselbe Streuintensität ergeben, als wenn man die Rechnung von Anfang an unter der Voraussetzung durchführen würde, daß das eingestrahelte Licht nur eine Frequenz enthält, seine Intensität jedoch gleich der Summe der Intensitäten $I_0^{(a)}$ und $I_0^{(b)}$ der beiden Teilwellenzüge ist. Wäre dieser Sachverhalt nicht erfüllt, so würde es überhaupt unmöglich werden, die Intensität der Hyper-Ramanstreuung zu berechnen, da jedes in der Natur verwirklichtbare Erregerlicht eine gewisse Linienbreite besitzt und sich somit aus Teilwellenzügen verschiedener Frequenz zusammensetzt. Würde man also für die gesamte Streuintensität in den beiden Fällen $\omega_a = \omega_b$ und $\omega_a \neq \omega_b$, $|\omega_a - \omega_b| \ll 1$,

$\epsilon_a = \epsilon_b$ verschiedene Streuintensitäten erhalten, so würde der Ausdruck für die Streuintensität unstetig werden. Genau dies tritt aber ein, wenn man den Ausdruck (3.78) für das Übergangsmoment ohne den Faktor $\frac{1}{2}$ in den Ausdruck (3.84) für die Streuintensität einsetzt. Man kann sich dies, berücksichtigt man, daß die Streuintensität nach Gl. (3.84) proportional dem Betragsquadrat des Übergangsmoments ist, aufgrund der Tatsache überlegen, daß der Ausdruck (3.78) für

$\omega_a - \omega_b = 0$ und $\epsilon_a = \epsilon_b$ in das Doppelte des Ausdrucks (3.56) übergeht⁺).

⁺) Genauere Betrachtungen zur Berechnung der Streuintensitäten finden sich in Abschnitt 3.2.2., vgl. insbesondere die Anmerkung zu Gl. (3.126).

Eine vorläufige Lösung dieses Problems läßt sich folgendermaßen finden. Die beiden Gleichungen (3.73) stellen gewissermaßen Anfangsbedingungen für die Lösung der Differentialgleichungen (3.72) dar. Sie entsprechen im Teilchenbild den beiden Möglichkeiten, daß entweder das Photon der Frequenz ω_a oder das Photon der Frequenz ω_b zuerst ankommt. Beide Möglichkeiten sind in dem Ausdruck (3.78) enthalten. Da Gl. (3.78) jedoch im Grenzfall $\omega_a - \omega_b = 0$, $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ in das Doppelte des Ausdrucks (3.56) übergeht, ist anzunehmen, daß in den durch das Übergangsmoment (3.78) beschriebenen Streuvorgängen beide Möglichkeiten mit der Wahrscheinlichkeit eins durchlaufen werden. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß in einem Streuvorgang zwei Photonen der Frequenz $\omega_a + \omega_b$ erzeugt werden. Da aber andererseits die durch das Übergangsmoment (3.56) beschriebenen Streuvorgänge nur der Erzeugung eines Photons der Frequenz 2ω entsprechen, muß es zu Schwierigkeiten bei der Anwendung des Korrespondenzprinzips kommen. Setzt man den Faktor $\frac{1}{2}$ vor das Übergangsmoment (3.78), so erreicht man dadurch, daß die beiden Ausdrücke (3.56) und (3.78) im Grenzfall $\omega_a = \omega_b$, $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ ineinander übergehen, d.h. daß beide Möglichkeiten in einem Streuvorgang nur mehr mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ durchlaufen werden. Da jedoch das ursprüngliche Übergangsmoment einer gleichzeitigen Erzeugung zweier Photonen entsprach, ist das Ergebnis der Intensitätsberechnung noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren (siehe Gl. (3.125)). Verfährt man in dieser Weise, so bekommt man für die Bilanz der Streuintensitäten im Grenzfall $\omega_a = \omega_b$ das oben postulierte Ergebnis. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei diesen Betrachtungen nur um eine vorläufige Argumentation handelt. Eine exakte Lösung des Problems geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

In den bisherigen Arbeiten über den Hyper-Ramaneffekt, soweit sie dem Verfasser bekannt sind, wurde das im Vorangehenden behandelte Problem

in keiner Weise angesprochen wurde. So wird z.B. in der Arbeit von AKHAMOV und KLYSHKO /31/ eigens darauf hingewiesen, daß das Übergangsmoment für $\omega_a \neq \omega_b$ doppelt so groß ist wie für $\omega_a = \omega_b$, ohne daß sich die beiden Autoren des oben geschilderten Widerspruchs bewußt werden. Da AKHAMOV und KLYSHKO und insbesondere auch CHRISTIE und LOCKWOOD /36/ bei ihren Rechnungen mit den Methoden der Quantenelektrodynamik arbeiteten, scheint das Problem nicht nur bei der korrespondenzmäßigen Behandlung des Streuvorgangs aufzutreten.

Ziehen wir in Gl. (3.78) wiederum die Amplitudenvektoren ϵ_a und ϵ_b nach rechts heraus, so erhalten wir für die Matrixelemente der Komponenten des β -Tensors folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned}
 & (\beta_{ijq})_{nk}^{(\omega_a + \omega_b)} \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{r,s} \left\{ \frac{(\mu_i)_{nr} (\mu_q)_{rs} (\mu_j)_{sk}}{(\omega_{sk} - \omega_a)(\omega_{rk} - \omega_a - \omega_b)} (1 - \delta_{sk}) \right. \\
 & \quad + \frac{(\mu_q)_{nr} (\mu_i)_{rs} (\mu_j)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_b)(\omega_{sk} - \omega_a)} (1 - \delta_{sk})(1 - \delta_{nr}) \\
 & \quad + \frac{(\mu_j)_{nr} (\mu_q)_{rs} (\mu_i)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_a)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} (1 - \delta_{rn}) \\
 & \quad + \frac{(\mu_i)_{nr} (\mu_j)_{rs} (\mu_q)_{sk}}{(\omega_{sk} - \omega_b)(\omega_{rk} - \omega_a - \omega_b)} (1 - \delta_{sk}) \\
 & \quad + \frac{(\mu_j)_{nr} (\mu_i)_{rs} (\mu_q)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_a)(\omega_{sk} - \omega_b)} (1 - \delta_{sk})(1 - \delta_{nr}) \\
 & \quad \left. + \frac{(\mu_q)_{nr} (\mu_j)_{rs} (\mu_i)_{sk}}{(\omega_{rn} + \omega_b)(\omega_{sn} + \omega_a + \omega_b)} (1 - \delta_{nr}) \right\} . \quad (3.79)
 \end{aligned}$$

Wie bereits aus den Bemerkungen zu Gl. (3.78) ersichtlich ist, geht der Ausdruck (3.79) für den β -Tensor im Grenzfall $\omega_a - \omega_b = 0$ in den Ausdruck (3.59) über. Aus Gl. (3.79) läßt sich unmittelbar entnehmen, daß der β -Tensor, solange ω_a und ω_b voneinander verschieden sind, keinerlei Symmetrien bezüglich einer Vertauschung der Indizes aufweist. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß für $\omega_a \neq \omega_b$ alle drei an dem Streuvorgang beteiligten Photonen voneinander verschieden sind und somit nicht gegeneinander vertauscht werden können. Unter Benutzung von Gl. (3.79) nimmt Gl. (3.78) die zu Gl. (3.60) analoge Form

$$\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle = \frac{1}{2} \sum_{j,q} (\beta_{i,jq})_{nk}^{\omega_a + \omega_b} \epsilon_j^{(a)} \epsilon_q^{(b)} e^{-i(\omega_{kn} + \omega_a + \omega_b)t} \quad (3.80)$$

an.

Der Ausdruck (3.79) stimmt mit dem von CHRISTIE und LOCKWOOD /36/ angegebenen Ausdruck für den β -Tensor bis auf die Auslassungen bei der Summation und den schon besprochenen Faktor $\frac{1}{2}$ überein[†]).

3.2. Streuintensitäten

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurde, läßt sich nach der korrespondenzmäßigen Theorie die Intensität des gestreuten Lichts aus den Übergangsmomenten (3.32) auf klassische Weise berechnen. Für

[†]) Daß auch in der Arbeit /36/ der besagte Faktor $\frac{1}{2}$ fehlt, erkennt man durch einen Vergleich von Gl. (1.1) der vorliegenden Arbeit mit Gl. (3) in /36/, welche lautet $\mu_s = \alpha_{s\sigma} E_\sigma + \beta_{s\sigma\tau} E_\sigma E_\tau +$

die klassische Ausstrahlung eines oszillierenden Dipols gilt (I = Strahlungsleistung)

$$I = \frac{2}{3c^3} \overline{|\ddot{\vec{M}}|^2} \quad (3.81)$$

Um jedoch das komplexe Übergangsmoment (3.32) mit der Strahlung eines reellen Dipolmoments in Zusammenhang zu bringen, bedarf es einer zusätzlichen Vorschrift, die nach KLEIN (siehe /13/ § 3) folgendermaßen zu formulieren ist: Die dem Übergangsmoment $\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\Delta\omega)}$ entsprechende Ausstrahlung verschwindet, wenn $\omega_{kn} + \Delta\omega < 0$, und ist gleich der von der Größe

$$\langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\Delta\omega)} + \langle \psi_n | \vec{\mu} | \psi_k \rangle^{(\Delta\omega)*} \quad (3.82)$$

klassisch abgestrahlten Intensität, wenn $\omega_{kn} + \Delta\omega > 0$. Verschobene Streustrahlung tritt m.a.W. nur dann auf, wenn Ausgangs- und Endniveau die Bedingung

$$E_n < E_k + \Delta\omega \quad (3.83)$$

erfüllen. Setzen wir den Ausdruck (3.82) in Gl. (3.81) ein, so entfallen die bei der Bildung des Betragsquadrats entstehenden gemischten Glieder infolge der zeitlichen Mittelung, da sie den rasch oszillierenden Faktor $e^{\pm 2i(\omega_{kn} + \Delta\omega)t}$ enthalten. Wir bekommen auf diese Weise für die totale Streuintensität zum Übergangsmoment $\langle \psi_k | \vec{\mu} | \psi_n \rangle^{(\Delta\omega)}$ den Ausdruck

$$I^{(\Delta\omega)}_{(k \rightarrow n)} = \frac{4}{3c^3} \omega_s^4 |(\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\omega)}|^2 \quad (3.84)$$

$$\omega_s = \omega_{kn} + \Delta\omega$$

(siehe hierzu auch LANDAU und LIFSCHITZ /48/ Gl. (67.11)).

Gl. (3.84) lässt sich auch in der Form

$$I^{(\Delta\lambda\omega)}_{(k \rightarrow n)} = \left\{ \frac{4}{3c^3 \hbar} \omega_s^3 |(\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)}|^2 \right\} \hbar \omega_s \quad (3.85)$$

anschreiben. Man sieht aus dieser Umformung, daß der Ausdruck in der geschweiften Klammer analog dem Einsteinkoeffizienten für die spontane Ausstrahlung eines atomaren Systems aufgebaut ist. Der einzige, aber wesentliche Unterschied besteht darin, daß zur Bildung der Matrixelemente $(\mu)_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)}$ die Eigenfunktionen des gestörten Systems benutzt werden müssen.

Für die Energiemenge dI , welche pro Zeiteinheit vom System in die Beobachtungsrichtung $\vec{r}$ und das Raumwinkelement do gestreut wird, erhalten wir ebenfalls aus der entsprechenden klassischen Formel (siehe z.B. /48/ Gl. (67.7))

$$dI^{(\Delta\lambda\omega)}(\vec{r}, k \rightarrow n) = \frac{\omega_s^4}{4\pi c^3} \left| \left((\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)} + (\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)*} \right) \times \frac{\vec{r}}{r} \right|^2 do$$

$$= \frac{\omega_s^4}{2\pi c^3} |(\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)}|^2 \sin^2 \vartheta do \quad (3.86)$$

Hier ist ϑ der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung $\vec{r}$ und dem Momentvektor (3.82).

Ersetzen wir in Gl. (3.86) die Beobachtungsrichtung $\vec{r}$ durch die Polarisationsrichtung $\vec{p}$ (Einheitsvektor) des beobachteten Lichts, so ergibt sich für die Intensität der senkrecht zu $\vec{p}$ in den Raumwinkel do gestreuten Strahlung der Polarisationsrichtung $\vec{p}$

$$\begin{aligned}
 dI^{(\Delta\lambda\omega)}(\vec{p}, k \rightarrow n) &= \frac{2\omega_s^4}{4\pi c^3} |(\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)} \cdot \vec{p}|^2 d\omega \\
 &= \frac{\omega_s^4}{2\pi c^3} |(\vec{\mu})_{nk}^{(\Delta\lambda\omega)}|^2 \cos^2 \chi d\omega. \quad (3.87)
 \end{aligned}$$

Hier ist χ der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung $\vec{p}$ und dem Momentvektor (3.82) (vergl. hierzu auch /13/ § 3, Gl. (16)).

3.2.1. Streuintensitäten im Ramaneffekt

Nach Gl. (3.84) ergibt sich für die Intensität der gesamten Streustrahlung im Ramaneffekt

$$I^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4}{3c^3} (\omega + \omega_{kn})^4 |(\vec{\mu})_{nk}^{(\omega)}|^2. \quad (3.88)$$

Ersetzen wir hier das Übergangsmoment entsprechend Gl. (3.36b), so folgt

$$I^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4}{3c^3} (\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{i,j,j'} (\alpha_{ij})_{nk} (\alpha_{ij'})_{nk}^* \epsilon_j \epsilon_{j'}^* \quad (3.89)$$

Zwischen dem Amplitudenvektor $\vec{\epsilon}$ und der eingestrahltten Intensität I_0 besteht bei Berücksichtigung von Gl. (3.3) der Zusammenhang

$$I_0 = \frac{c}{2\pi} |\vec{\epsilon}|^2. \quad (3.90)$$

Führen wir zusätzlich den Einheitsvektor

$$\vec{e} = \frac{\vec{\xi}}{|\xi|} \quad (3.91)$$

mit den Komponenten e_1 , e_2 und e_3 ein, so wird aus Gl. (3.89)

$$I^{(\omega)}(k \rightarrow n) = Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) I_0. \quad (3.92a)$$

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{3c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{ijj'} (\alpha_{ij})_{nk} (\alpha_{ij'})_{nk}^* e_j e_{j'}^*. \quad (3.92b)$$

Die Streuintensität im Ramaneffekt ist also proportional der eingestrahnten Intensität. Die Größe $Q^{(\omega)}(k \rightarrow n)$ bezeichnet man als Streuquerschnitt zum Übergang $k \rightarrow n$ (siehe /13/ § 5). Ist das eingestrahlte Licht in Richtung der j -ten Achse linear polarisiert, so vereinfacht sich Gl. (3.92b) zu

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{3c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \sum_i |(\alpha_{ij})_{nk}|^2. \quad (3.93)$$

Bei Streuung an frei orientierbaren Systemen, wie z.B. bei der Streuung an Gasen, wird dieser Ausdruck infolge einer räumlichen Mittelung bzw. der noch genauer zu besprechenden Summation über die magnetischen Niveaus (siehe Gl. (3.110) vom Index j unabhängig. Wir können ihn daher in diesem Fall durch die allgemeine Formulierung

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{3c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{3} \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{nk}|^2 \quad (3.94)$$

ersetzen. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß dieser Ausdruck für die totale Streustrahlung bei frei orientierbaren Systemen nicht nur für linearpolarisiertes Licht, sondern für einen beliebigen Polarisationszustand des eingestrahlteten Lichts gültig ist.

Den allgemeinsten Fall streng polarisierten Lichts stellt elliptisch polarisiertes Licht dar (siehe z.B. LANDAU und LIFSCHITZ /48/ § 48). Bei einer gegebenen elliptisch polarisierten Welle ist es nun stets möglich, die Achsen des raumfesten Systems so zu legen, daß z.B. die x- und y-Achse mit den beiden Hauptachsen der Polarisationsellipse übereinstimmen. Sodann gilt, wie man sich anhand der Gl. (3.3) klar macht, für die Komponenten des Amplitudenvektors $\vec{\epsilon}$ die Beziehung

$$\epsilon_x = \pm i a \epsilon_y \quad a \geq 0 \quad (3.95)$$

(siehe loc. cit.). Das "+" und das "-" Vorzeichen in dieser Gleichung entsprechen rechts- bzw. linkselliptisch polarisiertem Licht. Der Faktor a ist gleich dem Achsenverhältnis der Polarisationsellipse. Wir wollen hierfür den Begriff Elliptizität einführen. Für $a = 1$ geht Gl. (3.95) in die bekannte Beziehung für zirkularpolarisiertes Licht über.

Wir erzeugen nun mit Hilfe der unitären Transformation

$$\begin{aligned} \epsilon_+ &= \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} (a\epsilon_x + i\epsilon_y), \\ \epsilon_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} (\epsilon_x - i a \epsilon_y). \end{aligned} \quad (3.96)$$

aus den beiden kartesischen Komponenten ϵ_x und ϵ_y des Amplitudenvektors elliptische Komponenten ϵ_+ und

ϵ_{-1} . Diese haben, wie man durch Einsetzen der Gl. (3.95) bestätigt, die Eigenschaft, daß bei rechtselliptisch polarisiertem Licht nur die Komponente ϵ_1 von null verschieden ist. Die Komponente ϵ_{-1} entspricht einer linkselliptisch polarisierten Welle, deren Polarisationsellipse allerdings gegenüber der zu ϵ_1 gehörigen Polarisationsellipse um einen rechten Winkel verdreht ist. Da es sich bei (3.96) um eine unitäre Transformation handelt, bleibt die Beziehung (3.90) bestehen, d.h. die Intensität der Lichtwelle wird weiterhin durch

$$I_0 = \frac{c}{2\pi} (|\epsilon_1|^2 + |\epsilon_{-1}|^2) = \frac{c}{2\pi} (|\epsilon_x|^2 + |\epsilon_y|^2)$$

beschrieben. Daraus folgt, daß die Intensität von rechts- bzw. linkselliptisch polarisiertem Licht durch $\frac{c}{2\pi} |\epsilon_1|^2$ bzw. $\frac{c}{2\pi} |\epsilon_{-1}|^2$ gegeben ist. Durch Einbeziehen der z-Achse ergänzen wir die Transformation (3.96) zu

$$U_{i\sigma} = \begin{pmatrix} qa & 0 & q \\ 0 & 1 & 0 \\ iq & 0 & -iq \end{pmatrix} \quad (3.97)$$

$$q = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} .$$

Bei Benutzung dieses Ausdrucks lautet der Zusammenhang zwischen den elliptischen Komponenten ϵ_σ und den kartesischen Komponenten des Amplitudenvektors

$$\epsilon_\sigma = \sum_i \epsilon_i U_{i\sigma} . \quad (3.98a)$$

Für den Zusammenhang zwischen den elliptischen und kartesischen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors

folgt⁺)

$$(\alpha_{\sigma\tau})_{nk} = \sum_{ij} (\alpha_{ij})_{nk} U_{i\sigma} U_{j\tau}^* . \quad (3.98b)$$

Die Beziehung zwischen dem Amplitudenvektor und den zeitunabhängigen Komponenten des Übergangsmoments geht bei Verwendung der Gln. (3.98) über in

$$(\mu_{\sigma})_{nk}^{(\omega)} = \sum_{\tau} (\alpha_{\sigma\tau})_{nk} \varepsilon_{\tau} . \quad (3.99)$$

Wenden wir die Transformation (3.98b) auf die Gl. (3.94) an, so folgt wegen der Unitarität der Matrix U

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{3c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{3} \sum_{\sigma\tau} |(\alpha_{\sigma\tau})_{nk}|^2 . \quad (3.100)$$

⁺) Es wäre übersichtlicher, Gl. (3.38b) in der Form

$$(\alpha_{\sigma\tau})_{nk} = \sum_{ij} (\alpha_{ij})_{nk} U_{i\sigma} U_{j\tau}$$

zu schreiben. Um dies jedoch durchführen zu können, müßte man in der ganzen Arbeit ε durch ε^* ersetzen, was andererseits in vielen Gleichungen zu formalen Abweichungen gegenüber den bisherigen Arbeiten führen würde.

Um zu zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt bei frei orientierbaren Systemen für elliptisch und linear polarisiertes Licht gleich ist, haben wir nun zu beweisen, daß der Ausdruck

$$\sum_{\sigma} |(\alpha_{\sigma\tau})_{nk}|^2 \quad (3.101)$$

von dem Index τ unabhängig ist. Dazu benutzen wir Gl. (3.98b). Es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} |(\alpha_{\sigma\tau})_{nk}|^2 &= \sum_{\sigma} \sum_{ij} \sum_{i'j'} (\alpha_{ij})_{nk} (\alpha_{i'j'})_{nk}^* \\ &\quad \times U_{i\sigma} U_{j\tau}^* U_{i'\sigma}^* U_{j'\tau} \\ &= \sum_{jj'} \left\{ \sum_i (\alpha_{ij})_{nk} (\alpha_{ij'})_{nk}^* \right\} U_{j\tau} U_{j'\tau}^* . \end{aligned} \quad (3.102)$$

Da der Ausdruck in der geschweiften Klammer bei frei orientierbaren Systemen von einer Vertauschung der Koordinatenachsen unabhängig sein muß, kann er nur zwei verschiedene Werte annehmen, nämlich einen für $j = j'$ und einen für $j \neq j'$. Wir zerlegen daher die Summe über j und j' in eine Summation über $j = j'$ und eine Summation über $j \neq j'$. Bei der Durchführung dieser Teilsummation können wir dann jeweils den Ausdruck in der geschweiften Klammer unberücksichtigt lassen. Für die Summation über $j \neq j'$ gilt, wie man mit Hilfe des Ausdrucks (3.97) nachprüft,

$$\sum_{j \neq j'} U_{j\tau}^* U_{j'\tau} = 0 \quad (3.103)$$

für alle τ . Da die Summation über $j = j'$ wegen der Unitarität der U-Matrix den Wert eins liefert, folgt daraus

$$\sum_{\sigma} |(\alpha_{\sigma\tau})_{nk}|^2 = \sum_i |(\alpha_{ij})_{nk}|^2 \quad \text{für alle } \tau \quad (3.104)$$

Der Ausdruck (3.101) ist also von τ unabhängig. Damit ist in einem ersten Teilschritt gezeigt, daß der Wirkungsquerschnitt bei der Streuung an frei orientierbaren Systemen, solange es sich um streng polarisiertes Licht handelt, von der Polarisationsart oder, was dasselbe besagt, von der Elliptizität des Lichts unabhängig ist.

Mit Hilfe dieses Ergebnisses können wir nun unmittelbar den allgemeinsten Fall untersuchen, nämlich, daß die eingestrahlte "Welle" beliebig teilweise polarisiert ist. Eine derartige "Lichtwelle" läßt sich stets als Überlagerung zweier nicht kohärenter elliptisch polarisierter Wellen darstellen (siehe Abschnitt 3.2.2.). Wegen der Inkohärenz der beiden Teilwellen muß man, wie in Abschnitt 3.2.2. näher begründet wird, den Wechselwirkungsoperator H' ebenfalls in zwei unabhängige Bestandteile H'_a und H'_b zerlegen, ähnlich wie das für die Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz durchgeführt wurde. Die Indizes a und b sollen sich dabei auf die beiden polarisierten Teilwellen beziehen. Aus der Zerlegung des Wechselwirkungsoperators folgt aber, daß, ebenso wie bei der Streuung zweier Wellenzüge verschiedener Frequenz, jede der beiden Teilwellen ihr eigenes Ramanspektrum erzeugt. Die Gesamtintensität der Streuung ist daher, nachdem die Frequenzen übereinstimmen, einfach gleich der Summe der Streuintensitäten der beiden Teilwellen, d.h. es gilt

$$I^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{nk}|^2 (I_0^{(a)} + I_0^{(b)}). \quad (3.105)$$

Da sich die Intensität I_0 der eingestrahlten Welle ebenfalls aus den Intensitäten der beiden Teilwellen in der Form

$$I_0 = I_0^{(a)} + I_0^{(b)} \quad (3.106)$$

additiv zusammensetzt, können wir zusammenfassend sagen, daß bei Streuung an frei orientierbaren Systemen unabhängig vom Polarisationszustand der eingestrahlten Welle für die Intensität der totalen Streustrahlung die Beziehung

$$I^{(\omega)}(k \rightarrow n) = Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) I_0, \quad (3.107)$$

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{nk}|^2$$

gilt.

Das Ergebnis (3.107) wurde deshalb in solcher Strenge hergeleitet, da hier ein wesentlicher Unterschied zwischen Raman- und Hyper-Ramaneffekt besteht, für den, wie wir noch sehen werden, keine so einfache Beziehung aufgestellt werden kann. Diese Gesetzmäßigkeiten stehen in einem bemerkenswerten Zusammenhang mit dem Teilchenbild. Bei der Streuung eines einzelnen Photons an einem frei orientierbaren System hängt wohl die Richtungsverteilung der gestreuten Photonen, nicht aber die Streuwahrscheinlichkeit selbst vom Polarisationszustand der eingestrahlten Welle ab. Bei der Streuung zweier Photonen wird jedoch auch die Streuwahrscheinlichkeit selbst durch die statistische Beziehung der beiden Photonen zueinander, welche mit dem Polarisationszustand der eingestrahlten Welle zusammenhängt, beeinflusst.

Sind Ausgangs- und Endzustand entartet, so ist die Streuintensität zu allen möglichen Übergängen $k_s \rightarrow ns'$ aufzusummieren. Das Ergebnis ist, da sich das streuende System ja nur in einem der Ausgangszustände befinden kann, durch den Entartungsgrad d_k des Ausgangszustands zu dividieren. Wir wollen daher in diesem Fall unter dem Wirkungsquerschnitt die Größe

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{1}{d_k} \sum_{ss'} Q^{(\omega)}(k_s \rightarrow ns') \quad (3.108)$$

verstehen.

Bei der Streuung an Gasen liegt bei Abwesenheit äußerer Felder insbesondere Entartung bezüglich der magnetischen Quantenzahl m vor. Es gilt daher für den Wirkungsquerschnitt

$$Q^{(\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{2J+1} \sum_{ij} \sum_{mm'} |(\alpha_{ij})_{F'm'}^{Fm}|^2. \quad (3.109)$$

Hier soll J für die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses stehen, F soll sämtliche Quantenzahlen des Systems außer der magnetischen Quantenzahl m symbolisieren. Außerdem soll in Anlehnung an PLACZEK /13/ hier und im folgenden bei der Behandlung von Streuvorgängen die Konvention gelten, daß ungestrichene Quantenzahlen sich auf den Ausgangszustand, gestrichene Quantenzahlen sich auf den Endzustand des Systems beziehen (vergl. hierzu die Übereinkunft für Absorptionsspektren in Kap. 2).

Die Größen $(\alpha_{ij})_{nk}(\alpha_{ij'})_{nk}^*$, welche beim Beweis von Gl. (3.107) vorkommen, sind im Fall von Gasen durch die Ausdrücke

$$\frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} (\alpha_{ij})_{F'm'}^{Fm} (\alpha_{ij'})_{F'm'}^{*Fm} \quad (3.110)$$

zu ersetzen. Daß diese Ausdrücke gegenüber einer beliebigen Vertauschung der Koordinatenachsen unabhängig sind, überlegt man sich auf folgende Weise. Um die magnetische Quantelung durchzuführen, muß man zunächst eine z -Richtung im Raum festlegen. Nach ausgeführter Summation hängt jedoch das Ergebnis nicht mehr von den magnetischen Quantenzahlen ab. Da aber die ursprüngliche Festlegung der z -Achse beliebig war, muß auch das Ergebnis der Summation von Lage des raumfesten Systems unabhängig sein. Insbesondere ist es möglich, die z -Achse mit x - bzw. y -Achse zu vertauschen. Daraus folgt aber, da die magnetische Quantelung auch vom Drehsinn des Koordinatensystems unabhängig ist, die obige Behauptung.

Die Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (3.86) und (3.87) berechnen. Mit der Richtungsabhängigkeit der Ramanstreuung an Gasen werden wir uns im einzelnen in Kap. 11 befassen.

Die bisherigen Untersuchungen zur Streuintensität wurden so durchgeführt, als ob es sich um Streuung an einem einzelnen Teilchen handelte. Tatsächlich haben wir es bei der Streuung an Gasen, die wir später untersuchen wollen, mit einer Vielzahl von streuenden Systemen zu tun. Die Streuintensität hängt dann zusätzlich von der Teilchendichte und von der Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands ab. Letztere ist, sofern sich das Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, durch die Boltzmannstatistik gegeben. Bei entarteten Zuständen ist dabei für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands die Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der miteinander entarteten Zustände einzusetzen. Damit ergibt sich für die Intensität der totalen Ramanstreuung an Gasen

$$I^{(\omega)}_{F'} = Q^{(\omega)}_{F'} N (2J+1) g_F \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(F)}{kT}} I. \quad (3.111)$$

$$Q^{(\omega)}_{F'} = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{2J+1} \sum_{ij} \sum_{mm'} |(\alpha_{ij})^{Fm}_{F'm'}|^2$$

Hier ist N die Teilchendichte, Z ist die sog. Zustands-
summe, $E(F)$ ist die Energie des Ausgangszustands, k ist
die Boltzmannkonstante und g_F der Gewichtungsfaktor der
Kernspinstatistik. Der letztere tritt im Wirkungsquer-
schnitt $Q^{(\omega)}_{F'}$ nicht auf, da das Molekül seine Kern-
spinkonfiguration während eines Streuvorgangs nicht
ändert. Treten noch weitere Entartungen auf, so sind
sie in Gl. (3.111) zusätzlich zu berücksichtigen.

3.2.2. Streuintensitäten im Hyper-Ramaneffekt

Beschränken wir uns zunächst auf die Einstrahlung
mit monochromatischem polarisiertem Licht, so gilt für
die Intensität der totalen Streustrahlung im Hyper-Ra-
maneffekt nach Gl. (3.84)

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4}{3c^3} (2\omega + \omega_{kn})^4 |(\mu^{(2\omega)})_{nk}|^2 \quad (3.112)$$

Setzen wir hier für das Übergangsmoment Gl. (3.60) ein,
so folgt

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{1}{3c^3} (2\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{\substack{rjq \\ j'q'}} (\beta_{rjq})_{nk} (\beta_{rjq'})_{nk}^* \epsilon_{ij} \epsilon_{j'}^* \epsilon_{q'}^* \epsilon_q. \quad (3.113)$$

zu ersetzen. Daß diese Ausdrücke gegenüber einer beliebigen Vertauschung der Koordinatenachsen unabhängig sind, überlegt man sich auf folgende Weise. Um die magnetische Quantelung durchzuführen, muß man zunächst eine z -Richtung im Raum festlegen. Nach ausgeführter Summation hängt jedoch das Ergebnis nicht mehr von den magnetischen Quantenzahlen ab. Da aber die ursprüngliche Festlegung der z -Achse beliebig war, muß auch das Ergebnis der Summation von Lage des raumfesten Systems unabhängig sein. Insbesondere ist es möglich, die z -Achse mit x - bzw. y -Achse zu vertauschen. Daraus folgt aber, da die magnetische Quantelung auch vom Drehsinn des Koordinatensystems unabhängig ist, die obige Behauptung.

Die Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (3.86) und (3.87) berechnen. Mit der Richtungsabhängigkeit der Ramanstreuung an Gasen werden wir uns im einzelnen in Kap. 11 befassen.

Die bisherigen Untersuchungen zur Streuintensität wurden so durchgeführt, als ob es sich um Streuung an einem einzelnen Teilchen handelte. Tatsächlich haben wir es bei der Streuung an Gasen, die wir später untersuchen wollen, mit einer Vielzahl von streuenden Systemen zu tun. Die Streuintensität hängt dann zusätzlich von der Teilchenlichte und von der Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands ab. Letztere ist, sofern sich das Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, durch die Boltzmannstatistik gegeben. Bei entarteten Zuständen ist dabei für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands die Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der miteinander entarteten Zustände einzusetzen. Damit ergibt sich für die Intensität der totalen Ramanstreuung an Gasen

$$I^{(\omega)}_{F'} = Q^{(\omega)}_{F'} N (2J+1) g_F \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(F)}{kT}} I. \quad (3.111)$$

$$Q^{(\omega)}_{F'} = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{2J+1} \sum_{ij} \sum_{mm'} |(\alpha_{ij})^{F'}_{mm'}|^2$$

Hier ist N die Teilchendichte, Z ist die sog. Zustandssumme, $E(F)$ ist die Energie des Ausgangszustands, k ist die Boltzmannkonstante und g_F der Gewichtungsfaktor der Kernspinstatistik. Der letztere tritt im Wirkungsquerschnitt $Q^{(\omega)}_{F'}$ nicht auf, da das Molekül seine Kernspinkonfiguration während eines Streuvorgangs nicht ändert. Treten noch weitere Entartungen auf, so sind sie in Gl. (3.111) zusätzlich zu berücksichtigen.

3.2.2. Streuintensitäten im Hyper-Ramaneffekt

Beschränken wir uns zunächst auf die Einstrahlung mit monochromatischem polarisiertem Licht, so gilt für die Intensität der totalen Streustrahlung im Hyper-Ramaneffekt nach Gl. (3.84)

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4}{3c^3} (2\omega + \omega_{kn})^4 |(\mu^{(2\omega)})_{nk}|^2 \quad (3.112)$$

Setzen wir hier für das Übergangsmoment Gl. (3.60) ein, so folgt

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{1}{3c^3} (2\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{\substack{rj'q \\ j'q'}} (\beta_{rj'q})_{nk} (\beta_{rj'q})_{nk}^* \epsilon_j \epsilon_{j'}^* \epsilon_q \epsilon_{q'}^* \quad (3.113)$$

Ähnlich wie den entsprechenden Ausdruck für die gewöhnliche Ramanstreuung können wir diese Gleichung mit Hilfe der Beziehungen (3.90) und (3.91) umformen in

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) I_0^2 \quad (3.114a)$$

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{\substack{\pi j q \\ j' q'}} (\beta_{\pi j q})_{nk} (\beta_{\pi j' q'})_{nk}^* e_j e_{j'}^* e_q e_{q'}^* \quad (3.114b)$$

Die Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt ist also proportional dem Quadrat der eingestrahnten Intensität. Die Größe $Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$ ist der Wirkungsquerschnitt⁺ im Hyper-Ramaneffekt zum Übergang $k \rightarrow n$.

Wir untersuchen nun wiederum zunächst den Fall linearpolarisierter Einstrahlung. Nehmen wir an, die Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts sei die j -Richtung. Dann vereinfacht sich Gl. (3.114b) zu

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \sum_i |(\beta_{ijj})_{nk}|^2 \quad (3.115a)$$

Für frei orientierbare Systeme muß dieser Ausdruck, wie man sich aufgrund der Ausführungen in Abschnitt 3.2.1. überlegen kann, von j unabhängig sein. Es gilt

⁺) Es scheint sinnvoll zu sein, diese Bezeichnung zu verwenden, obwohl die Größe $Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$ nicht mehr wie die Größe $Q^{(\omega)}(k \rightarrow n)$ die Dimension einer Fläche hat.

daher in diesem Fall^{†)}

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{3} \sum_{\tau j} |(\beta_{\tau j})_{nk}|^2. \quad (3.115b)$$

Um den Wirkungsquerschnitt für elliptisch polarisiertes Licht zu berechnen, ist es am einfachsten, die letzten beiden Indizes des Hyper-Polarisierbarkeitstensors der Transformation (3.97) zu unterwerfen, d.h. die gemischt indizierten Komponenten

$$\beta_{\tau\sigma\tau} = \sum_{jq} \beta_{\tau jq} U_{j\sigma}^* U_{q\tau} \quad (3.117)$$

einzuführen. Der Zusammenhang zwischen dem Übergangsmoment und dem Amplitudenvektor lautet bei Benutzung der Gln. (3.117) und (3.98a)

$$(\mu_{\tau})_{nk} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (\beta_{\tau\sigma\tau})_{nk} \varepsilon_{\sigma} \varepsilon_{\tau}. \quad (3.118)$$

Damit erhalten wir für den Wirkungsquerschnitt bei rechtselliptisch polarisierter Einstrahlung

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \sum_{\tau} |(\beta_{\tau})_{nk}|^2. \quad (3.119)$$

Der Summenterm in dieser Gleichung läßt sich mit Hilfe von Gl. (3.117) durch die kartesischen Komponenten des

^{†)} Bei Gasen ist hier und im folgenden entsprechend Gl. (3.110)

$$(\beta_{\tau jq})_{nk} (\beta_{\tau j'q'})_{nk}^* = \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} (\beta_{\tau jq})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{\tau j'q'})_{F'm'}^{Fm*} \quad (3.116)$$

zu setzen.

β -Tensors ausdrücken. Es gilt

$$\sum_{\tau} |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 \quad (3.120)$$

$$= \frac{1}{(1+a^2)^2} \sum_{\tau} |a^2(\beta_{\tau\tau})_{nk} - (\beta_{\tau\tau})_{nk} - 2ia(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2.$$

Hier wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß der β -Tensor bei Einstrahlung mit nur einer Frequenz bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrisch ist. Die weitere Berechnung dieses Ausdrucks ergibt.

$$\sum_{\tau} |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2$$

$$= \frac{1}{(1+a^2)^2} \sum_{\tau} \left\{ a^4 |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 + |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 + 4a^2 |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 \right.$$

$$\quad \left. - a^2 [(\beta_{\tau\tau})_{nk}(\beta_{\tau\tau})_{nk}^* + cc] \right.$$

$$\quad \left. - 2ia^3 [(\beta_{\tau\tau})_{nk}^*(\beta_{\tau\tau})_{nk} - cc] \right.$$

$$\quad \left. 2ia [(\beta_{\tau\tau})_{nk}^*(\beta_{\tau\tau})_{nk} - cc] \right\}. \quad (3.121)$$

In dieser Gleichung verschwinden auf der rechten Seite die letzten beiden Ausdrücke in eckigen Klammern, falls die Matrixelemente der Komponenten des β -Tensors reell sind. Bei der Streuung an Gasen verschwinden sie jedoch allgemein infolge der Summation über die magnetischen

Niveaus, wie in Abschnitt 12.5.2. gezeigt werden wird. Dasselbe gilt nach den Ausführungen im Anhang für beliebige, frei orientierbare Systeme. Machen wir außerdem noch von der Vertauschbarkeit der Koordinatenachsen Gebrauch⁺), so wird aus Gl. (3.121)

$$\sum_{\tau} |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 = \frac{1}{(1+a^2)^2} \sum_{\tau} \left\{ (a^4+1) |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 + 4a^2 |(\beta_{\tau\tau})_{nk}|^2 - a^2 [(\beta_{\tau\tau})_{nk} (\beta_{\tau\tau})_{nk}^* + cc] \right\}. \quad (3.122)$$

Daraus folgt insgesamt für den Wirkungsquerschnitt für die Hyper-Ramanstreuung an frei orientierbaren Systemen bei elliptisch polarisierter Einstrahlung

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{nn})^4 \frac{1}{(1+a^2)^2} \left\{ (a^4+1) \sum_{\tau j} |(\beta_{\tau j j})_{nk}|^2 + 2a^2 \sum_{\tau, j \neq q} |(\beta_{\tau j q})_{nk}|^2 - \frac{a^2}{2} \sum_{\tau, j \neq q} [(\beta_{\tau j j})_{nk} (\beta_{\tau q q})_{nk}^* + cc] \right\}. \quad (3.123)$$

Wie man auf den ersten Blick aus dieser Gleichung sieht, hängt der Wirkungsquerschnitt im Hyper-Ramaneffekt im

⁺) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß eine Vertauschung der Koordinatenachsen von einer Vertauschung der Indizes zu unterscheiden ist.

Gegensatz zum gewöhnlichen Ramaneffekt vom Polarisationszustand des eingestrahltten Lichts ab. Er ist eine Funktion der Elliptizität des eingestrahltten Lichts. Wie es sein muß, geht Gl. (3.123) für $a = 0$ in den Ausdruck (3.116) für linearpolarisierte Einstrahlung über. Dasselbe gilt für $a \rightarrow \infty$; denn Gl. (3.123) bleibt unverändert, wenn man a durch $\frac{1}{a}$ ersetzt. Auf die Berechnung der drei Summenterme in Gl. (3.123), die sich auf gewisse Invarianten des β -Tensors zurückführen lassen, werden wir in Kap. 12 im einzelnen eingehen.

Bevor wir nun den allgemeinen Fall der Einstrahlung mit beliebig teilweise polarisiertem Licht behandeln, wollen wir vorher den Fall der Einstrahlung mit zwei vollständig polarisierten Wellenzügen zweier verschiedener Frequenzen ω_a und ω_b untersuchen. Hier gibt es, wie bereits besprochen, drei verschiedene Arten von Streuvorgängen. Besitzen die beiden einfallenden Photonen gleiche Frequenz, so sind die Intensitäten und Wirkungsquerschnitte der zugehörigen Hyper-Ramanlinien durch Gl. (3.114) gegeben, wobei 2ω durch $2\omega_a$ bzw. $2\omega_b$ zu ersetzen ist. Wir brauchen uns daher nur noch mit der Streuung zweier Photonen verschiedener Frequenz zu beschäftigen, also mit den Hyper-Ramanlinien, die in der Umgebung der Frequenz $\omega_a + \omega_b$ liegen. Das Übergangsmoment ist in diesem Fall durch Gl. (3.78) bzw. (3.80), der β -Tensor durch Gl. (3.79) gegeben. Wir erhalten daher für Streuintensität und Wirkungsquerschnitt die Ausdrücke

$$I^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) = Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) 2I_o^{(a)} I_o^{(b)},$$

$$Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) = \frac{4\pi}{3c^5} \sum_{\substack{r, j, q \\ j, q}} (\beta_{rjq})_{nk} (\beta_{rjq})_{nk}^* e^{(a)}_{rj} e^{(a)}_{qj} e^{(b)}_{rj} e^{(b)}_{qj} \quad (3.124a)$$

mit

$$I_o^{(a)} = \frac{c}{2\pi} |\vec{\epsilon}^{(a)}|^2, \quad I_o^{(b)} = \frac{c}{2\pi} |\vec{\epsilon}^{(b)}|^2,$$

$$\frac{\vec{\epsilon}^{(a)}}{|\vec{\epsilon}^{(a)}|} = \frac{\vec{\epsilon}^{(a)}}{|\vec{\epsilon}^{(a)}|}, \quad \frac{\vec{\epsilon}^{(b)}}{|\vec{\epsilon}^{(b)}|} = \frac{\vec{\epsilon}^{(b)}}{|\vec{\epsilon}^{(b)}|} \quad (3.124b)$$

Hier wurde vor dem Produkt der Intensitäten $I_o^{(a)}$ und $I_o^{(b)}$ entsprechend den Bemerkungen zu Gl. (3.78) ein Faktor zwei eingefügt. Die Streuintensität der in der Umgebung der Frequenz $\omega_a + \omega_b$ liegenden Hyper-Ramanlinien ist also proportional dem doppelten Produkt der Intensitäten der beiden eingestrahelten Wellenzüge. Für die in den Bemerkungen zu Gl. (3.78) erwähnte Summe der Streuintensitäten der zu den Frequenzen $2\omega_a$, $2\omega_b$ und $\omega_a + \omega_b$ gehörenden Hyper-Ramanlinien erhalten wir unter Benutzung der Gln. (3.114) und (3.124)

$$I^{(2\omega_a)}(k \rightarrow n) + I^{(2\omega_b)}(k \rightarrow n) + I^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n)$$

$$= Q^{(2\omega_a)}(k \rightarrow n) I_o^{(a)2} + Q^{(2\omega_b)}(k \rightarrow n) I_o^{(b)2} + Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) 2 I_o^{(a)} I_o^{(b)}.$$

Im Grenzfall $\omega_a \rightarrow \omega$, $\omega_b \rightarrow \omega$, $\vec{\epsilon}_a \parallel \vec{\epsilon}_b$ gilt nach Gl. (3.114) und (3.124) für die Wirkungsquerschnitte

$$Q^{(2\omega_a)}(k \rightarrow n) = Q^{(2\omega_b)}(k \rightarrow n) = Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) = Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$$

Der Ausdruck (3.125) besitzt daher in diesem Fall den Grenzwert⁺)

$$\begin{aligned}
 & \lim_{\substack{\omega_a \rightarrow \omega \\ \omega_b \rightarrow \omega}} \left\{ I^{(2\omega_a)}(k \rightarrow n) + I^{(2\omega_b)}(k \rightarrow n) + I^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) \right\} \\
 &= Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) (I_o^{(a)2} + I_o^{(b)2} + 2I_o^{(a)} I_o^{(b)}) \\
 &= Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) (I_o^{(a)} + I_o^{(b)})^2, \quad (3.126)
 \end{aligned}$$

wie in den Bemerkungen zu Gl. (3.78) postuliert wurde.

Bei der weiteren Berechnung des Wirkungsquerschnitts $Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n)$ wollen wir uns auf einen anschließend benötigten Spezialfall beschränken. Und zwar sollen die beiden eingestrahltten Wellenzüge gegensinnig elliptisch polarisiert sein, sie sollen ausserdem gleiche Elliptizität a besitzen und ihre Polarisationsellipsen sollen gegeneinander um einen rechten Winkel verdreht sein. Dann gilt für die Amplitudenvektoren der beiden Wellenzüge nach Gl. (3.95)

⁺) würde man den Faktor $\frac{1}{2}$ in Gl. (3.78) weglassen, so würde gelten

$$Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) = 4 Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$$

Dadurch würde, wenn man sich auch den Faktor 2 in Gl. (3.124) weggelassen denkt, vor dem Produkt der eingestrahltten Intensitäten $I_o^{(a)} I_o^{(b)}$ in Gl. (3.126) ein Faktor 4 zu stehen kommen, so daß die postulierte Bilanz der Streuintensitäten nicht mehr erfüllt wäre.

$$\begin{aligned}\epsilon_x^{(a)} &= i a \epsilon_y^{(a)}, \\ \epsilon_x^{(b)} &= -\frac{i}{a} \epsilon_y^{(b)}.\end{aligned}\quad (3.127)$$

Zur Durchführung der Rechnung eignet sich unter diesen Bedingungen am besten der β -Tensor in der Form (3.117). Da unter den Voraussetzungen (3.127) nach Gl. (3.96) für den Wellenzug a nur die Komponente $\epsilon_1^{(a)}$, für den Wellenzug b nur die Komponente $\epsilon_{-1}^{(b)}$ von null verschieden ist, erhalten wir für den Wirkungsquerschnitt nach Gl. (3.118)

$$\begin{aligned}Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) &= \frac{4\pi^2}{3c^5} (\omega_a + \omega_b + \omega_{kn})^4 \sum_r |(\beta_{r1-1})_{nk}|^2 \\ &= \frac{4\pi^2}{3c^5} (\omega_a + \omega_b + \omega_{kn})^4 \frac{1}{(a^2 + 1)^2}\end{aligned}\quad (3.128)$$

$$\sum_r \left| a [(\beta_{rxx})_{nk} + (\beta_{ryy})_{nk}] + i(a^2 - 1)(\beta_{rxz})_{nk} \right|^2.$$

Bei der Streuung an frei orientierbaren Systemen verläuft die weitere Berechnung dieses Ausdrucks analog wie bei Gl. (3.120). Wir bekommen folgendes Ergebnis

$$\begin{aligned}Q^{(\omega_a + \omega_b)}(k \rightarrow n) &= \frac{4\pi^2}{9c^5} (\omega_a + \omega_b + \omega_{kn})^4 \frac{1}{(a^2 + 1)^2} \\ &\left\{ 2a^2 \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 + \frac{a^2}{2} \sum_{r,j \neq q} [(\beta_{rjj})_{nk} (\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right. \\ &\quad \left. + \frac{(a^2 - 1)^2}{2} \sum_{r,j \neq q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 \right\}.\end{aligned}\quad (3.129)$$

Aufgrund der bisher erarbeiteten Ergebnisse können wir nun leicht den allgemeinen Fall der Einstrahlung mit beliebig teilweise polarisiertem Licht untersuchen. Wie aus den Lehrbüchern der Optik bekannt ist, läßt sich der Polarisationszustand von beliebig teilweise polarisiertem Licht allgemein durch einen zweidimensionalen Tensor ρ beschreiben, für den die Bezeichnung Polarisationsensor (siehe /48/ § 50) bzw. Kohärenzmatrix (siehe BORN und WOLF /58/ Sect. 10.8) benutzt wird. Wählen wir als Einstrahlrichtung wiederum die z-Richtung, so sind die Komponenten dieses Tensors durch

$$\rho_{jq} = \frac{c}{2\pi I_0} \overline{\varepsilon_j(t) \varepsilon_q^*(t)} \quad (3.130)$$

definiert, wobei $\varepsilon_j(t)$ und $\varepsilon_q(t)$ der x- bzw. y-Komponente des Amplitudenvektors entsprechen. I_0 ist die Gesamtintensität des eingestrahlten Lichts. Der Normierungsfaktor in Gl. (3.130) bewirkt, daß die Beziehung

$$\rho_{xx} + \rho_{yy} = 1 \quad (3.131)$$

erfüllt ist. Da es sich bei teilweise polarisiertem Licht stets nur um quasimonochromatisches Licht handelt, sind die Komponenten des Amplitudenvektors (im allgemeinen langsam veränderliche) Funktionen der Zeit. Dies bringt eine prinzipielle Schwierigkeit mit sich,

da in Abschnitt 3.1. bei der Lösung der Differentialgleichungen (3.11) bzw. (3.12) von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß der Amplitudenvektor $\vec{E}$ zeitunabhängig ist, wie dies ja auch bei vollständig polarisiertem Licht der Fall ist.

Eine Lösung dieses Problems wird durch die Tatsache ermöglicht, daß sich beliebig teilweise polarisiertes Licht, wie bei LANDAU und LIFSCHITZ /48/ § 50, Aufg. 2 gezeigt wird, stets als Überlagerung zweier inkohärenter gegenläufig elliptisch polarisierter Wellenzüge darstellen läßt[†]). Diese Zerlegung beinhaltet, daß die Phasenbeziehungen zwischen den Komponenten jedes einzelnen der Amplitudenvektoren der beiden Wellenzüge konstant sind. Das Zustandekommen der Phasenverschiebungen zwischen den beiden Wellenzügen kann man sich im Rahmen dieser Zerlegung durch unabhängige Frequenzschwankungen der zu den beiden Wellenzügen gehörigen Frequenzen ω_a und ω_b bewirkt denken, was auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Da es sich jedoch um quasimonochromatisches Licht handeln soll, müssen diese Frequenzschwankungen klein sein und im zeitlichen Mittel verschwinden. Wir können also davon ausgehen, daß zwar $|\omega_a - \omega_b| \neq 0$, aber $\dot{\omega}_a \approx 0$ und $\dot{\omega}_b \approx 0$ gilt. Zur Lösung des Problems können wir daher genau so wie bei der Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz vorgehen, indem wir den Wechselwirkungsoperator H' in zwei unabhängige Bestandteile H'_a und H'_b zerlegen (siehe Gl. (3.68)). Auch die Berechnung der Streuintensitäten läßt sich auf diese Weise in völliger Analogie zu dem bereits behandelten Fall der Einstrahlung mit zwei Wellenzügen verschiedener Frequenz durchführen, wobei wir allerdings von der Annahme ausgehen können, daß der Hyper-Polarisierbarkeitstensor, da es sich nur um kleine Frequenzschwankungen handelt, bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrisch ist.

[†]) Siehe auch Gl. (3.132 ff).

Zur Bestimmung der Zerlegung einer beliebig teilweise polarisierten Welle in zwei inkohärente elliptisch polarisierte Wellenzüge geht man nach /48/ § 50, Aufg. 2 folgendermaßen vor. Man bestimmt zunächst mit Hilfe der Gleichungen

$$|\delta_{qj} - \lambda \delta_{qj}| = 0, \quad (3.132)$$

$$\delta_{xx} n_x + \delta_{xy} n_y = \lambda n_x \quad (3.133)$$

$$\delta_{yx} n_x + \delta_{yy} n_y = \lambda n_y$$

die Eigenwerte $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ und die zugehörigen Eigenvektoren $\vec{n}^{(a)}$ und $\vec{n}^{(b)}$ des Polarisationsensors. Da dieser, wie Gl. (3.130) zeigt, hermitesch ist, sind die Eigenvektoren zueinander orthogonal, d.h. es gilt bei entsprechender Normierung die Beziehung

$$\vec{n}^{(a)} \vec{n}^{(b)} = \delta_{ab}. \quad (3.134)$$

Für die Eigenwerte ergibt sich aus Gl. (3.132) unter Berücksichtigung von Gl. (3.131) der Ausdruck

$$\lambda^{(a,b)} = \frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{1 - 4|\delta|}). \quad (3.135)$$

Hier ist $|\delta|$ die Determinante des Polarisationsensors. Mit Hilfe der Determinante $|\delta|$ läßt sich eine Größe P definieren, die man als Polarisationsgrad einer Welle bezeichnet (siehe /48/ § 50). Es gilt

$$|\delta| = \frac{1}{4} (1 - P^2). \quad (3.136)$$

P kann Werte zwischen 0 (unpolarisiertes Licht) und 1 (polarisiertes Licht) annehmen. Unter Benutzung von Gl. (3.136) geht Gl. (3.135) über in

$$\lambda^{(a,b)} = \frac{1}{2} (1 \pm P) \quad (3.137)$$

Wie man sieht, sind die Eigenwerte reell und positiv und erfüllen die Bedingung

$$\lambda^{(a)} + \lambda^{(b)} = 1 \quad (3.138)$$

Aus der Beziehung

$$\begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x^{(a)} & n_x^{(b)} \\ n_y^{(a)} & n_y^{(b)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_x^{(a)} & n_x^{(b)} \\ n_y^{(a)} & n_y^{(b)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda^{(a)} & 0 \\ 0 & \lambda^{(b)} \end{pmatrix}$$

erhalten wir folgenden Zusammenhang zwischen den Eigenvektoren und den Komponenten des Polarisationsensors

$$S_{jq} = \lambda^{(a)} n_j^{(a)} n_q^{(a)*} + \lambda^{(b)} n_j^{(b)} n_q^{(b)*}. \quad (3.139)$$

Um zu zeigen, daß dies einer Zerlegung der einfallenden Welle in zwei unabhängige elliptisch polarisierte Wellenzüge entspricht, setzen wir für die Amplitudenvektoren der beiden Wellenzüge

$$\begin{aligned} \vec{\varepsilon}^{(a)} &= \sqrt{\frac{2\pi I_0}{c}} \lambda^{(a)} \vec{n}^{(a)}, \\ \vec{\varepsilon}^{(b)} &= \sqrt{\frac{2\pi I_0}{c}} \lambda^{(b)} \vec{n}^{(b)}. \end{aligned} \quad (3.140)$$

Überlagern wir diese beiden Amplitudenvektoren und berücksichtigen die Inkohärenzbedingung

$$\overline{\varepsilon_j^{(a)} \varepsilon_j^{(b)}}^t = \delta_{ab} \frac{2\pi I_0}{c} \sqrt{\lambda^{(a)} \lambda^{(b)}} n_j^{(a)} n_q^{(b)*}, \quad (3.141)$$

so erhalten wir für den Polarisationsensor der ent-

stehenden Welle in Übereinstimmung mit Gl. (3.139)

$$\begin{aligned} S_{jq} &= \frac{c}{2\pi I_0} \overline{(\epsilon_j^{(a)} + \epsilon_j^{(b)})(\epsilon_q^{(a)} + \epsilon_q^{(b)})^*} \\ &= \lambda^{(a)} n_j^{(a)} n_q^{(a)*} + \lambda^{(b)} n_j^{(b)} n_q^{(b)*}. \end{aligned} \quad (3.142)$$

Für die Intensitäten der beiden Teilwellenzüge gilt daher nach Gl. (3.140)

$$I_0^{(a)} = \lambda^{(a)} I_0, \quad I_0^{(b)} = \lambda^{(b)} I_0. \quad (3.143)$$

und wegen Gl. (3.138)

$$I_0 = I_0^{(a)} + I_0^{(b)}. \quad (3.144)$$

Nach /48/ § 48, Aufg. 1 ist es nun stets möglich, das Koordinatensystem so zu wählen, daß $n_x^{(a)}$ rein reell und $n_y^{(a)}$ rein imaginär ist. Setzen wir also

$$n_x^{(a)} = t_1, \quad n_y^{(a)} = i t_2 \quad (3.145a)$$

so folgt nach Gl. (3.134) aus der Orthonormiertheit der Eigenvektoren

$$n_x^{(b)} = i t_2, \quad n_y^{(b)} = t_1. \quad (3.145b)$$

Aus diesen beiden Beziehungen ist ersichtlich, daß die Polarisationsellipsen der beiden Wellenzüge gleiche Achsenverhältnisse besitzen, gegeneinander um einen rechten Winkel verdreht sind und nach Gl. (3.127) gegensinnig durchlaufen werden. Im allgemeinen werden die Hauptachsen der beiden Ellipsen jedoch nicht mit der x-Achse und der y-Achse übereinstimmen. Dann berechnet sich das Achsenverhältnis a nach /48/ § 48, Aufg. 1,

Gl. (2). Nach entsprechender Umformung der zitierten Gleichung erhalten wir

$$\alpha = \frac{1 + \sqrt{1 - 4 |\operatorname{Im}(n_x n_y^*)|}}{2 \operatorname{Im}(n_x n_y^*)} . \quad (3.146)$$

Setzen wir hier die expliziten Ausdrücke für die Komponenten eines der Eigenvektoren ein, so ergibt sich

$$\alpha = \frac{C - \sqrt{C - A^2}}{A} \quad (3.147)$$

mit

$$C = 1 - \frac{1 - P^2}{2(1 - R)} ,$$

$$A = i(\mathcal{S}_{xy} - \mathcal{S}_{yx}) ,$$

$$R = \mathcal{S}_{xy} + \mathcal{S}_{yx} .$$

Wie man sieht, spielen hier die außerdiagonalen Komponenten des Polarisationsensors eine wichtige Rolle. Wegen $\mathcal{S}_{xy} = \mathcal{S}_{yx}^*$ sind die Größen A und R rein reell. Für $P = 1$, also für vollständig polarisiertes Licht, wird $C = 1$.

Mit Hilfe der Eigenwerte des Polarisationsensors und der eben berechneten Elliptizität α können wir nun aufgrund unserer obigen Überlegungen die Streuintensität sowie den Wirkungsquerschnitt für die Hyper-Ramanstreuung an frei orientierbaren Systemen bei beliebig teilweise polarisierter Einstrahlung anschreiben. Unter Benutzung der Gln. (3.123), (3.125), (3.129) und (3.143) ergibt sich

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) I_0^2, \quad (3.148a)$$

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$$

$$= \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{3(1+a^2)^2}$$

$$\begin{aligned} & \left\{ [(\lambda^{(a)2} + \lambda^{(b)2})(a^4 + 1) + 4\lambda^{(a)}\lambda^{(b)}a^2] \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right. \\ & + [(\lambda^{(a)2} + \lambda^{(b)2})2a^2 + \lambda^{(a)}\lambda^{(b)}(a^2 - 1)^2] \sum_{r,j \neq q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 \\ & \left. - a^2(\lambda^{(a)} - \lambda^{(b)})^2 \frac{1}{2} \sum_{r,j \neq q} [(\beta_{rjj})_{nk}(\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right\}. \end{aligned}$$

(3.148b)

Wie man sieht, ist dieser Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt ähnlich aufgebaut wie der Ausdruck (3.123). Er enthält dieselben Summenausdrücke, mit dem Unterschied, daß die Koeffizienten zusätzlich von den Eigenwerten $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ des Polarisationsensors abhängen. Setzen wir für diese den Ausdruck (3.137) ein, so folgt

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$$

$$= \frac{4\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \left[\frac{1}{2} (1 + P^2) - 2P^2 s^2 \right] \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right. \\ & + \left[\frac{1}{4} (1 - P^2) + 2P^2 s^2 \right] \sum_{r,i,j \neq q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 \\ & \left. - \frac{1}{2} P^2 s^2 \sum_{r,i,j \neq q} [(\beta_{rjj})_{nk} (\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right\}, \quad (3.149) \end{aligned}$$

$$S = \frac{a}{a^2 + 1}.$$

Dieser Ausdruck stellt einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt einerseits und dem Polarisationsgrad P sowie der Elliptizität a des ein- gestrahlten Lichts andererseits her.

Für $P = 0$, also für Einstrahlung mit natürlichem Licht, nimmt Gleichung (3.149) die einfache Form

$$Q_n^{(2\omega)}(k \rightarrow n) \quad (3.150)$$

$$= \frac{\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \left\{ \sum_{r,i,j,q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 + \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right\}$$

$$I^{(2\omega)}(k \rightarrow n) = Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) I_0^2, \quad (3.148a)$$

$$\begin{aligned} & Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n) \\ &= \frac{4\pi^2}{3c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \frac{1}{3(1+a^2)^2} \\ & \left\{ [(\lambda^{(a)})^2 + \lambda^{(b)2})(a^4 + 1) + 4\lambda^{(a)}\lambda^{(b)}a^2] \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right. \\ & + [(\lambda^{(a)2} + \lambda^{(b)2}) 2a^2 + \lambda^{(a)}\lambda^{(b)}(a^2 - 1)^2] \sum_{r,j \neq q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 \\ & \left. - a^2(\lambda^{(a)} - \lambda^{(b)})^2 \frac{1}{2} \sum_{r,j \neq q} [(\beta_{rjj})_{nk} (\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right\}. \end{aligned} \quad (3.148b)$$

Wie man sieht, ist dieser Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt ähnlich aufgebaut wie der Ausdruck (3.123). Er enthält dieselben Summenausdrücke, mit dem Unterschied, daß die Koeffizienten zusätzlich von den Eigenwerten $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ des Polarisationsensors abhängen. Setzen wir für diese den Ausdruck (3.137) ein, so folgt

$$Q^{(2\omega)}(k \rightarrow n)$$

$$= \frac{4\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \left[\frac{1}{2} (1 + P^2) - 2P^2 s^2 \right] \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right. \\ & + \left[\frac{1}{4} (1 - P^2) + 2P^2 s^2 \right] \sum_{r,j \neq q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 \\ & \left. - \frac{1}{2} P^2 s^2 \sum_{r,j \neq q} [(\beta_{rjj})_{nk} (\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right\}, \quad (3.149) \end{aligned}$$

$$S = \frac{a}{a^2 + 1}.$$

Dieser Ausdruck stellt einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt einerseits und dem Polarisationsgrad P sowie der Elliptizität a des ein-
gestrahlten Lichts andererseits her.

Für $P = 0$, also für Einstrahlung mit natürlichem Licht, nimmt Gleichung (3.149) die einfache Form

$$Q_n^{(2\omega)}(k \rightarrow n) \quad (3.150)$$

$$= \frac{\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \left\{ \sum_{r,j,q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 + \sum_{r,j} |(\beta_{rjj})_{nk}|^2 \right\}$$

an. Wie man sieht, ist dieser Ausdruck von der Elliptizität a unabhängig. Dies liegt daran, daß bei natürlichem Licht der Polarisationsensor, da er von einer Drehung des Koordinatensystems um die z -Achse unabhängig sein muß, die Form

$$\rho_{ij} = \frac{1}{2} \delta_{ij} \quad (3.151)$$

annimmt. Er ist also gewissermaßen entartet. Die Eigenvektoren sind daher nicht eindeutig bestimmbar, so daß die Elliptizität a beliebige Werte annehmen kann. Natürliches Licht läßt sich daher durch zwei inkohärente gegenläufig elliptisch polarisierte Wellenzüge beliebiger Elliptizität, aber gleicher Intensität darstellen, deren Polarisationsellipsen aufeinander senkrecht stehen. Bekannt sind die Grenzfälle zweier gegenläufig zirkularpolarisierter bzw. zweier senkrecht zueinander linear polarisierter Wellenzüge.

Für $P = 1$, also für polarisiertes Licht geht Gl. (3.149) natürlich in Gl. (3.123) über. Für $P = 1$ und $a = 0$ ergibt sich der Grenzfall linearpolarisierter Einstrahlung (siehe Gl. (3.115b)); ebenso für $P = 1$ und $a = \infty$, da Gl. (3.149) invariant gegenüber der Vertauschung $a \rightarrow \frac{1}{a}$ ist. Für $P = 1$ und $a = 1$ beschreibt Gl. (3.149) den Fall der Einstrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht. Es ergibt sich für diesen Fall der einfache Ausdruck

$$\begin{aligned} Q_c^{(2\omega)}(k \rightarrow n) & \quad (3.152) \\ &= \frac{\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4 \left\{ 2 \sum_{r,j,q} |(\beta_{rjq})_{nk}|^2 - \frac{1}{2} \sum_{r,j,q} [(\beta_{rjj})_{nk} (\beta_{rqq})_{nk}^* + cc] \right\}. \end{aligned}$$

Der Polarisationsgrad $P = 1$ läßt sich experimentell nur näherungsweise verwirklichen. Da jedoch P quadratisch in Gl. (3.149) eingeht, folgt daraus als eines der

wesentlichen Ergebnisse dieser Betrachtungen, daß auch bei der Einstrahlung mit polarisiertem Licht der Wirkungsquerschnitt verhältnismäßig empfindlich von der Güte der Polarisierung des verwendeten Lichts abhängt.

Die bis hierher durchgeführten Untersuchungen wurden unter der Voraussetzung gemacht, daß zwar die Phase des eingestrahnten Lichts Schwankungen unterworfen ist, aber die Intensität konstant bleibt. Daß auch Intensitätsschwankungen des eingestrahnten Lichts einen wesentlichen Einfluß auf die Streuintensität haben müssen, folgt aus dem Sachverhalt, daß die Streuintensität quadratisch von der eingestrahnten Intensität abhängt. Es haben daher, bildet man das zeitliche Mittel des Quadrats der eingestrahnten Intensität, die Maxima ein größeres Gewicht als die Minima. Genauere photonenstatistische Untersuchungen, die über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen (siehe /59, 60/), ergeben, daß bei regellosen Schwankungen der eingestrahnten Intensität die Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt um einen Faktor 2 zunimmt, während die Streuintensität im Ramaneffekt hiervon unbeeinflusst bleibt. Wir werden jedoch dieses Problem im folgenden ausklammern.

Haben wir es mit der Streuung an einer Vielzahl von streuenden Systemen zu tun, so gelten beim Hyper-Ramaneffekt dieselben Gesetzmäßigkeiten wie beim gewöhnlichen Ramaneffekt. Insbesondere gelten bei der Streuung an Gasen die in Abschnitt 3.2.1. gemachten Aussagen bezüglich der Summation über die magnetischen Niveaus. Wir erhalten daher für die Intensität der totalen Hyper-Ramanstreuung an Gasen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, den Ausdruck

$$I_{F'}^{(2\omega)_F} = Q_{F'}^{(2\omega)_F} N (2J+1) g_F \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(F)}{kT}} I_0^2 \quad (3.153a)$$

mit

$$Q^{(2\omega)}_{F'} = \frac{4\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{kn})^4$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \left[\frac{1}{2}(1+P^2) - 2P^2S^2 \right] \frac{1}{2J+1} \sum_{r,j} \sum_{mm'} |(\beta_{rjj})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\ & \left. \left[\frac{1}{4}(1-P^2) + 2P^2S^2 \right] \frac{1}{2J+1} \sum_{r,j \neq q} \sum_{mm'} |(\beta_{rjq})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}P^2S^2 \frac{1}{2J+1} \sum_{r,j \neq q} \sum_{mm'} [(\beta_{rjj})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{rqj})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \right\}, \\ & S = \frac{a}{a^2+1}. \end{aligned} \quad (3.153b)$$

Eine Erklärung der hier vorkommenden Symbole findet sich in den Bemerkungen zu Gl. (3.111).

Mit der Richtungsabhängigkeit der Hyper-Ramanstreuung an Gasen werden wir uns im einzelnen in Kap. 12 befassen.

4. Die Zerlegung kartesischer Tensoren in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe

4.1. Die Drehimpuls-Kopplungs-Methode

Wie sich aus den letzten beiden Kapiteln ergibt, werden IR-, Raman- und Hyper-Ramanspektren durch kartesische Tensoren der Stufen eins bis drei beschrieben. Um die Rotationsstruktur dieser Spektren zu untersuchen, ist es nötig, die zugehörigen kartesischen Tensoren in ihre irreduziblen Bestandteile bezüglich der dreidimensionalen Drehgruppe zu zerlegen. In diesem Kapitel wollen wir die Methoden hierzu für einen kartesischen Tensor $T_{k_1 \dots k_n}$ beliebiger Stufe n entwickeln.

Ein kartesischer Tensor n -ter Stufe transformiert sich bei räumlichen Drehungen wie das direkte Produkt von n Vektoren. Schreiben wir solch eine Transformation mit Hilfe der Matrix D den Richtungskosinus explizit an, so erhalten wir

$$T_{k_1 \dots k_n} = \sum_{\bar{k}_1 \dots \bar{k}_n} T_{\bar{k}_1 \dots \bar{k}_n} D_{\bar{k}_1 k_1} \dots D_{\bar{k}_n k_n}. \quad (4.1)$$

Bedenken wir, daß die Matrix D eine Darstellung, genauer sogar eine irreduzible Darstellung der Drehgruppe bildet, so können wir dieser Gleichung entnehmen, daß die Komponenten eines kartesischen Tensors n -ter Stufe eine Basis für die n -fache direkte Produktdarstellung der Drehgruppe

$$\underbrace{D \times D \times \dots \times D}_n \times D \quad (4.2)$$

abgeben. Spalten wir diese Produktdarstellung in die in ihr enthaltenen irreduziblen Darstellungen auf, so erhalten wir damit gleichzeitig die gesuchte Zerlegung des kartesischen Tensors. Denn die Reduktion der Produktdarstellung ist damit verknüpft, daß wir aus den Komponenten $T_{k_1 \dots k_n}$ des kartesischen Tensors Sätze

von Linearkombinationen bilden, die Basen für irreduzible Darstellungen der Drehgruppe abgeben. Man bezeichnet solche Sätze kurz als irreduzible Tensoren, wobei sich die Bezeichnung irreduzibel auf die Drehgruppe bezieht.

Wie man aus der quantenmechanischen Theorie der Drehimpulse weiß, tritt das Problem der Reduktion von Produktdarstellungen der Drehgruppe bei der Kopplung zweier Drehimpulse j_1 und j_2 zu einem resultierenden Drehimpuls J auf. Zur Berechnung der Eigenfunktionen des Drehimpulses J geht man von den Produkten $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2}$ der Eigenfunktionen zu den beiden einzelnen Drehimpulsen aus. Da sich die Eigenfunktionen $\psi_{j_1 m_1}$ und $\psi_{j_2 m_2}$ bei räumlichen Drehungen nach den irreduziblen Darstellungen $D^{(j_1)}$ bzw. $D^{(j_2)}$ der Drehgruppe transformieren, geben die Produkte $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2}$ eine Basis für die Produktdarstellung $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ ab. Bei den Darstellungen $D^{(j)}$, welche durch die sog. Matrizen für endliche Drehungen gebildet werden, handelt es sich um $(2j + 1)$ -dimensionale Darstellungen. Aus der Sicht der Gruppentheorie betrachtet, bedeutet nun die Berechnung der Eigenfunktionen ψ_J zum resultierenden Drehimpuls J nichts anderes, als daß man aus den Produktwellenfunktionen $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2}$ Linearkombinationen bildet, wie wiederum Basissätze für irreduzible Darstellungen der Drehgruppe abgeben. Dies entspricht m.a.W. einer Reduktion der Darstellung $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$. Für die Transformation $\psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \rightarrow \psi_{J m}$ ist die symbolische Schreibweise

$$\psi_J = \sum_{m_1 m_2} \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) \quad (4.3)$$

üblich. Die Transformationskoeffizienten $(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m)$ haben den Namen Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Sie sind mit den sog. Wignerschen 3-j-Symbolen, die zur Beschreibung der Symmetrieeigenschaften dieser Koeffizienten besser geeignet sind, durch die Beziehung

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

verknüpft (siehe LANDAU und LIFSCHITZ /46/ Gl. (106.9-10)).

Wie aus den Lehrbüchern der Quantenmechanik bekannt ist, sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten (die Wignerschen 3-j-Symbole) nur unter gewissen Voraussetzungen von null verschieden. Es gilt (siehe z.B. /46/ § 106)

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = 0, \text{ wenn nicht} \quad (4.5)$$

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2,$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad |m_1| \leq j_1.$$

Die erste Bedingung muß dabei für alle Permutationen der j_1 erfüllt sein. Die Wignerschen 3-j-Symbole besitzen außerdem folgende Symmetrieeigenschaften, die wir später benötigen werden:

Bei einer zyklischen Vertauschung der Spalten ändert das 3-j-Symbol seinen Wert nicht. Es gilt also

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Bei der Vertauschung zweier beliebiger Spalten multipliziert sich das 3-j-Symbol mit $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$. Es gilt also z.B.

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Ändert man in der unteren Zeile eines 3-j-Symbols die Vorzeichen, so gilt

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Um Gl. (4.3) zur Reduktion eines kartesischen Tensors anwenden zu können, ist es nötig, aus den kartesischen Komponenten $T_{k_1 \dots k_n}$ des betrachteten Tensors sphärische Komponenten $T_{\sigma_1 \dots \sigma_n}$ zu bilden⁺). Unter den sphärischen Komponenten T_{-1}, T_0, T_1 eines Tensors erster Stufe versteht man dabei Größen, die sich bei räumlichen Drehungen wie die Eigenfunktionen zum Drehimpuls $j = 1$ oder anders ausgedrückt wie die Kugelfunktionen $Y_{1,m}$ ($m = -1, 0, 1$) transformieren. Sie ergeben sich aus den kartesischen Komponenten durch die unitäre Transformation⁺⁺)

$$T_0 = i T_z, \quad (4.9)$$

$$T_{\pm 1} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}} (T_x \pm i T_y).$$

⁺) Das im folgenden beschriebene Verfahren zur Reduktion eines kartesischen Tensors geht im wesentlichen auf FANO und RACAH /21/ zurück.

⁺⁺) Hier und im folgenden wird die Phasenkonvention von RACAH (/21/ I.5.) benutzt. Dieselbe Phasenkonvention wird auch in den Lehrbüchern von LANDAU und LIF-SCHITZ verwendet.

Wir wollen für diese Transformation die symbolische Schreibweise

$$T_{\sigma} = \sum_k T_k (k | 1 \sigma) \quad (4.10)$$

$\sigma = 0, \pm 1; k = 1, 2, 3$ bzw. x, y, z .

eingeführen. Für die sphärischen Komponenten eines Tensors n -ter Stufe ergibt sich bei Benutzung dieser Schreibweise analog zu Gl. (4.1)

$$T_{\sigma_1 \dots \sigma_n} = \sum_{k_1 \dots k_n} T_{k_1 \dots k_n} (k_1 | 1 \sigma_1) \dots (k_n | 1 \sigma_n). \quad (4.11)$$

Die Darstellung, welche durch die Matrix der Richtungskosinus gebildet wird, und die Darstellung $D^{(1)}$, nach welcher sich die Kugelfunktionen $Y_{1,m}$ transformieren, sind einander äquivalent. Aus Gl. (4.2) und Gl. (4.11) folgt daher, daß sich die sphärischen Komponenten $T_{\sigma_1 \dots \sigma_n}$ nach der Produktdarstellung

$$D^{(1)} \times (\dots (D^{(1)} \times (D^{(1)} \times D^{(1)})) \dots) \quad (4.12)$$

transformieren.

Zur Reduktion dieser Produktdarstellung können wir nun wie bei der Kopplung von Drehimpulsen vorgehen. So ergeben sich für einen sphärischen Tensor zweiter Stufe die gesuchten irreduziblen Sätze unmittelbar aus Gl. (4.3). Sie lauten

$$f_q^{(t)} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_1 \sigma_2} (1 1 \sigma_1 \sigma_2 | t q) \quad (4.13)$$

$q = \sigma_1 + \sigma_2; t = 2, 1, 0$.

Setzen wir hier Gl. (4.11) ein, so erhalten wir für den Zusammenhang zwischen den irreduziblen Sätzen und den

kartesischen Tensorkomponenten den Ausdruck

$$f_q^{(t)} = \sum_{\mathcal{G}_1 \mathcal{G}_2} \sum_{k_1 k_2} T_{k_1 k_2} (k_1 | 1 \mathcal{G}_1) (k_2 | 1 \mathcal{G}_2) (1 1 \mathcal{G}_1 \mathcal{G}_2 | t q), \quad (4.14)$$

$$q = \mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2, \quad t = 2, 1, 0.$$

Wie bekannt, kann der resultierende Drehimpuls J bei der Kopplung zweier Drehimpulse j_1 und j_2 nur die Werte $|j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2$ annehmen (siehe Gl. (4.5)). Der Index t in Gl. (4.14) kann daher nur die Werte $t = 0, 1, 2$ annehmen. Es ergeben sich also aus der Reduktion eines kartesischen Tensors zweiter Stufe drei irreduzible Sätze $f_q^{(2)}, f_q^{(1)}, f_q^{(0)}$, wobei der Index q entsprechend der magnetischen Quantenzahl von $-t$ bis $+t$ läuft. Die Sätze $f_q^{(t)}$ bezeichnet man als irreduzible sphärische Tensoren der Stufe t . Bei räumlichen Drehungen transformieren sie sich nach den irreduziblen Darstellungen $D^{(t)}$ der Drehgruppe. Die sphärischen Komponenten $T_{\mathcal{G}}$ ($\mathcal{G} = -1, 0, 1$) eines Vektors bilden aus dieser Sicht einen irreduziblen sphärischen Tensor erster Stufe. Die Bezeichnung Stufe für den Index t ist jedoch nicht sehr glücklich, da dieser Begriff bei kartesischen Tensoren im allgemeinen eine andere Bedeutung hat. Man sollte vielleicht besser von der Ordnung eines irreduziblen sphärischen Tensors sprechen.

Wollen wir die Reduktion eines kartesischen Tensors dritter Stufe durchführen, so können wir das eben gezeigte Verfahren in zwei Schritten anwenden. Dabei ist es für die später verfolgten Ziele vorteilhaft, in der Reihenfolge der Beklammerung der Gl. (4.12) vorzugehen. Wenden wir die Gl. (4.3) zunächst auf die letzten beiden Indizes der sphärischen Komponenten $T_{\mathcal{G}_1 \mathcal{G}_2 \mathcal{G}_3}$ an, m.a.W. "koppeln" wir zunächst die Indizes $\mathcal{G}_2$ und $\mathcal{G}_3$, so erhalten wir dadurch Größen, die sich bei räumlichen Drehungen nach der Darstellung

$$\begin{aligned} D^{(1)} \times (D^{(0)} + D^{(1)} + D^{(2)}) \\ = D^{(1)} \times D^{(0)} + D^{(1)} \times D^{(1)} + D^{(1)} \times D^{(2)} \end{aligned} \quad (4.15)$$

transformieren. Die Reduktion dieser Darstellung erreichen wir, wenn wir auf die aus dem ersten Schritt erhaltenen Größen nochmals die Gl. (4.3) anwenden. Auf diese Weise ergibt sich für die gesuchten irreduziblen Sätze

$$\begin{aligned} f_q^{(t; t_2)} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} T_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} (1 + t_2 \sigma_3 q_2 | t q) (1 + \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 | t_2 q_2), \\ q_2 = \sigma_1 + \sigma_2, \\ q = \sigma_3 + q_2. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Hier beschreibt der Index t wiederum die Ordnung der entstehenden irreduziblen sphärischen Tensoren. Er kann die Werte $t = |1 - t_2|, \dots, 1 + t_2$ annehmen, wobei t_2 auf die Werte 0, 1, 2 beschränkt ist. In Abhängigkeit von t_2 ergeben sich daher für t die Werte

$$\begin{aligned} t_2 = 0, \quad t = 1 \\ t_2 = 1, \quad t = 0, 1, 2 \\ t_2 = 2, \quad t = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Daraus entnimmt man, daß bei der Reduktion eines kartesischen Tensors dritter Stufe irreduzible Sätze gleicher Ordnung mehrfach vorkommen. Sie müssen daher durch einen weiteren Index unterschieden werden. Es wurde hierfür t_2 gewählt, wobei die Zahl zwei darauf hinweisen soll, daß es sich um die Ordnungen handelt, die sich bei der Reduktion eines Tensors zweiter Stufe, also bei der Kopplung der beiden letzten sphärischen

Indizes ergeben. Setzen wir Gl. (4.11) in den Ausdruck (4.16) ein, so erhalten wir für den Zusammenhang zwischen den kartesischen Komponenten eines Tensors dritter Stufe und den sich bei der Reduktion ergebenden irreduziblen sphärischen Komponenten

$$f_q^{(t;t_1)} = \sum_{q_2 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \sum_{k_1 k_2 k_3} T_{k_1 k_2 k_3} (k_1 | 1 \sigma_1) (k_2 | 1 \sigma_2) (k_3 | 1 \sigma_3) \\ (1 t_2 \sigma_3 q_2 | t q) (1 1 \sigma_2 \sigma_3 | t_2 q_2);$$

$$q_2 = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (4.18)$$

$$q = \sigma_3 + q_2.$$

Das hier entwickelte Verfahren können wir nun unmittelbar auf kartesische Tensoren vierter und höherer Stufe verallgemeinern, indem wir jeweils noch einen weiteren sphärischen Index σ ankoppeln. Um dieses Problem bequem untersuchen zu können, führen wir für die Komponenten der Transformationsmatrix, welche einen kartesischen Tensor n-ter Stufe in irreduzible sphärische Tensoren zerlegt, das Symbol

$$(k_1 \dots k_n | t_2 t_3 \dots t_{n-1}; t, q)$$

ein. In diesen Größen, denen wir den Namen Reduktionskoeffizienten geben, bezeichnet t_r jeweils die Ordnungen der irreduziblen sphärischen Tensoren, die sich bei der Reduktion eines kartesischen Tensors r-ter Stufe ergeben. Zwischen t_r und t_{r-1} besteht nach Gl. (4.5) der Zusammenhang

$$|t_{r-1} - 1| \leq t_r \leq t_{r-1} + 1 \quad (4.19)$$

Der Ausdruck für die Reduktion eines Tensors n-ter Stufe lautet unter Benutzung der neuen Symbole

$$f_q(t_1, t_2, \dots, t_{n-1}) = \sum_{k_1 \dots k_n} T_{k_1 \dots k_n} (k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t q). \quad (4.20)$$

Durch Vergleich der Ausdrücke (4.14) und (4.18) sieht man, daß sich die Reduktionskoeffizienten schrittweise mit Hilfe der Rekursionsformel

$$(k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t q) \quad (4.21)$$

$$= \sum_{\sigma q_{n-1}} (k_1 | 1 \sigma_1) (k_2 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-2}; t_{n-1} q_{n-1}) (1 t_{n-1} \sigma_1 q_{n-1} | t q)$$

berechnen lassen, worin $(k_1 | 1 \sigma_1)$ durch die Gln. (4.9) und (4.10) und $(1 t_{n-1} \sigma_1 q_{n-1} | t q)$ durch die Gln. (4.3) und (4.4) definiert sind.

Die Transformation (4.20) ist unitär. Dies läßt sich aufgrund der Unitarität der Clebsch-Gordan-Koeffizienten und der Koeffizienten $(k | 1 \sigma)$ durch vollständige Induktion beweisen. Nehmen wir an, die Unitarität der Reduktionskoeffizienten $(k_2 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-2}; t_{n-1} q_{n-1})$ sei erwiesen, so gilt

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k_1 \dots k_n} (k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, q) (k_1 \dots k_n | t'_2 \dots t'_{n-1}; t', q') \\
 &= \sum_{k_1 \dots k_n} \sum_{\sigma_1 \sigma'_1} \sum_{q_{n-1} q'_{n-1}} (k_1 | 1 \sigma_1) (k_1 | 1 \sigma'_1)^* \\
 & (k_2 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-2}; t_{n-1} q_{n-1}) (k_2 \dots k_n | t'_2 \dots t'_{n-2}; t'_{n-1} q'_{n-1})^* \\
 & (1 t_{n-1} \sigma_1 q_{n-1} | t, q) (1 t'_{n-1} \sigma'_1 q'_{n-1} | t', q')^* \\
 &= \sum_{\sigma_1 q_{n-1}} (1 t_{n-1} \sigma_1 q_{n-1} | t, q) (1 t_{n-1} \sigma_1 q_{n-1} | t', q')^* \\
 & \quad \delta_{t_2}^{t'_2} \dots \delta_{t_{n-1}}^{t'_{n-1}} \\
 &= \delta_{t_2}^{t'_2} \dots \delta_{t_{n-1}}^{t'_{n-1}} \delta_t^{t'} \delta_q^{q'}. \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

Wegen der Unitarität der Reduktionskoeffizienten gilt für die zu Gl.(4.20) inverse Transformation

$$T_{k_1 \dots k_n} = \sum_{\substack{t_2 \dots t_{n-1} \\ t, q}} f_q^{(t; t_2 \dots t_{n-1})} (t_2 \dots t_{n-1}; t, q | k_1 \dots k_n) \tag{4.23}$$

mit

$$(t_2 \dots t_{n-1}; t, q | k_1 \dots k_n) = (k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, q)^*.$$

Aus der Unitarität der Transformation (4.20) folgt außerdem die Normierungsbedingung

$$\sum_{\substack{t_2 \dots t_{n-1} \\ t, q}} |f_q^{(t; t_2 \dots t_{n-1})}|^2 = \sum_{k_1 \dots k_n} |T_{k_1 \dots k_n}|^2. \tag{4.24}$$

Die Reduktionskoeffizienten besitzen darüberhinaus bestimmte Symmetrieeigenschaften. So gilt analog zu der für die Kugelfunktionen gültigen Beziehung (siehe LANDAU und LIFSCHITZ /46/ Gl. (28.8))

$$Y_{l,-m} = (-1)^{l-m} Y_{l,m}^* \quad (4.25)$$

für die Reduktionskoeffizienten die Relation

$$\begin{aligned} & (k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, -q) \\ &= (-1)^{t-q} (k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, q)^* \end{aligned} \quad (4.26)$$

Der Beweis hierzu ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (4.8) durch vollständige Induktion aus Gl. (4.21). Im Prinzip kann man ^{bei} der Berechnung der Reduktionskoeffizienten die Reihenfolge der Kopplung der sphärischen Indizes willkürlich wählen. Da wir jedoch durch Gl. (4.21) die Reihenfolge der Kopplung beginnend mit den beiden letzten Indizes festgelegt haben, besitzen die Reduktionskoeffizienten hinsichtlich einer Vertauschung der beiden letzten kartesischen Indizes die Symmetrieeigenschaft

$$\begin{aligned} & (k_1 \dots k_n k_{n-1} | t_2 \dots t_{n-1}; t, q) \\ &= (-1)^{t^2} (k_1 \dots k_{n-1} k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, q). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Dies folgt aus der Symmetriebeziehung (4.7) für die 3-j-Symbole. Wie man sieht, lassen sich aus Gl. (4.27) Zusammenhänge herleiten zwischen den sich bei der Reduktion ergebenden irreduziblen sphärischen Tensoren und den Symmetrieeigenschaften des betrachteten kartesischen Tensors hinsichtlich einer Vertauschung der Indizes.

4.2. Ein kartesisches Verfahren

Neben dem im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Verfahren zur Reduktion eines kartesischen Tensors, das aus der Theorie der Drehimpulskopplung abgeleitet wurde, gibt es auch noch eine Methode, die Reduktion unmittelbar nur unter Benutzung der kartesischen Komponenten eines Tensors durchzuführen. Diese Methode besitzt zwar den Nachteil, daß sie sich nicht so universell formulieren läßt wie das Drehimpuls-Verfahren, sie trägt jedoch zu einem besseren Verständnis der zum Teil sehr unübersichtlichen Ergebnisse des Drehimpuls-Verfahrens bei. Für bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrische kartesische Tensoren liefert sie einen unmittelbaren Überblick über die bei der Reduktion entstehenden irreduziblen Sätze.

Dies beruht darauf, daß ein symmetrischer Tensor n -ter Stufe, der bei Verjüngung⁺) über beliebige Paare gleicher Indizes null ergibt, nur $2n + 1$ verschiedene Komponenten besitzt. Ein derartiger Tensor transformiert sich daher bei räumlichen Drehungen nach einer irreduziblen Darstellung der Drehgruppe, die der Darstellung $D^{(n)}$, nach der sich ein irreduzibler sphärischer Tensor n -ter Ordnung transformiert, äquivalent ist (siehe LAN-DAU und LIFSCHITZ /46/ § 58). Aus diesem Grunde ist ein kartesischer Tensor der oben beschriebenen Art ebenfalls als irreduzibel zu bezeichnen. Daraus folgt unmittelbar, daß bei Anwendung des Drehimpulsverfahrens auf einen derartigen Tensor nur ein einziger irreduzibler sphärischer Tensor entsteht, der die Ordnung n besitzt.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich für die Reduktion eines symmetrischen kartesischen Tensors folgendes Verfahren. Man verjüngt den betrachteten Tensor über zwei beliebige Indizes (wegen der Symmetrie ist das Ergebnis von der Wahl der Indizes unabhängig). Dadurch erhält

⁺) Unter Verjüngung versteht man die Summation über Paare gleicher Indizes.

man einen symmetrischen Tensor $(n-2)$ -ter Stufe. Die Komponenten dieses Tensors zieht man nun von den Komponenten des ursprünglichen Tensors in geeigneter Weise ab, so daß der ursprüngliche Tensor über beliebige Indizes verjüngt verschwindet. Auf diese Weise läßt sich der ursprüngliche Tensor in einen irreduziblen Tensor n -ter Ordnung und einen Tensor aufspalten, der sich bei räumlichen Drehungen wie ein symmetrischer Tensor $(n-2)$ -ter Stufe verhält. Auf den aus der Verjüngung des ursprünglichen Tensors entstehenden symmetrischen Tensor $(n-2)$ -ter Stufe, kann man nun dasselbe Verfahren wiederum anwenden. Auf diese Weise bekommt man Schritt für Schritt die Zerlegung des ursprünglichen Tensors in seine irreduziblen Bestandteile. Daraus läßt sich entnehmen, daß bei der Zerlegung eines symmetrischen Tensors n -ter Stufe nur jeweils ein irreduzierbarer n -ter, $(n-2)$ -ter, $(n-4)$ -ter, usw. Stufe entsteht. Natürlich läßt sich dieses Ergebnis, wenn auch etwas schwieriger, auch mit Hilfe der Drehimpuls-Methode herleiten. Ein bekanntes Beispiel für das eben beschriebene Verfahren ist die Zerlegung des symmetrischen Anteils des Polarisierbarkeitstensors in Spur- und Anisotropieanteil, wie sie bei PLACZEK /13/ durchgeführt wird. Wie für den Polarisierbarkeitstensor bekannt ist, und wie wir in Kap. 12 am Beispiel des Hyper-Polarisierbarkeitstensors zeigen werden, läßt sich ein ähnliches Verfahren auch entwickeln, wenn der betrachtete Tensor nicht symmetrisch ist.

5. Die Summation über die magnetischen Niveaus

5.1. Das Wigner-Eckart-Theorem

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß sich die irreduziblen sphärischen Tensoren bei räumlichen Drehungen wie die Kugelfunktionen transformieren. Wie bekannt, besitzen die Eigenfunktionen von frei orientierbaren Systemen (Moleküle oder Atome ohne äußeres Feld bei Vernachlässigung zwischenmolekularer Wechselwirkungen) ebenfalls diese Eigenschaft. Man kann daher, will man die Matrixelemente irreduzibler sphärischer Tensoren hinsichtlich dieser Eigenfunktionen berechnen, wiederum nach den gruppentheoretischen Methoden verfahren, wie sie bei der Kopplung von Drehimpulsen benutzt werden. Auf diese Weise kann man zeigen, daß sich die Matrixelemente eines irreduziblen sphärischen Tensors stets als Produkt eines von den magnetischen Quantenzahlen unabhängigen Anteils und eines Clebsch-Gordan-Koeffizienten, der die Abhängigkeit von den magnetischen Quantenzahlen enthält, darstellen lassen (Wigner-Eckart-Theorem).

Dazu betrachten wir das Matrixelement^{†)}

$$(f_q^{(t)})_{N'J'm'}^{N J m} = \langle \psi_{N'J'm'} | f_q^{(t)} | \psi_{N J m} \rangle. \quad (5.1)$$

Aufgrund des eingangs Gesagten transformieren sich hier die Eigenfunktionen $\psi_{N'J'm'}$ bei räumlichen Drehungen nach der irreduziblen Darstellung $D^{(J')}$ der Drehgruppe, während sich die Größen $f_q^{(t)} | \psi_{N J m} \rangle$ nach der Produktdarstellung $D^{(t)} \times D^{(J)}$ transformieren. Nach allgemeinen gruppentheoretischen Prinzipien haben wir, um das Matrixelement (5.1) zu berechnen, diese Produktdarstel-

^{†)} N soll hier für die Gesamtheit der Quantenzahlen ausser den magnetischen Quantenzahlen und J, J' stehen.

lung in ihre irreduziblen Bestandteile zu zerlegen. Dies geschieht nach Gl. (4.3), indem wir aus den Größen $f_q^{(t)} |\psi_{Njm}\rangle$, die man ebenfalls als Wellenfunktionen betrachten kann, Linearkombinationen $|\psi_{t',q'}\rangle$ bilden, die sich wie irreduzible Sätze verhalten. Nach Gl. (4.3) ergibt sich

$$|\psi_{t',q'}\rangle = \sum_{qm} f_q^{(t)} |\psi_{Njm}\rangle (tjm | t'q'). \quad (5.2)$$

Die Wellenfunktionen $|\psi_{t',q'}\rangle$ müssen keine Eigenfunktionen des betrachteten Systems sein. Die Indizes t' und q' dienen lediglich zur Charakterisierung der Transformationseigenschaften und sind nicht als Quantenzahlen zu betrachten. Lösen wir Gl. (5.2) unter Benutzung der Unitarität der Clebsch-Gordan-Koeffizienten nach den Größen $f_q^{(t)} |\psi_{Njm}\rangle$ auf und setzen diese in Gl. (5.1) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} (f_q^{(t)})_{N'j'm'}^{Njm} &= \sum_{t'q'} \langle \psi_{N'j'm'} | \psi_{t'q'} \rangle (t'q' | tjm) \\ &= \langle \psi_{N'j'm'} | \psi_{j'm'} \rangle (j'm' | tjm) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Hier dienen die Indizes j' und m' der Größe $|\psi_{j'm'}\rangle$ wiederum nur zur Charakterisierung der Transformationseigenschaften. Das letzte Gleichheitszeichen folgt daraus, daß man die Größe $\langle \psi_{N'j'm'} | \psi_{t'q'} \rangle$ als Matrixelement eines Skalaroperators auffassen kann. Sie kann daher nach gruppentheoretischen Gesichtspunkten nur von null verschieden sein, wenn die Bedingung $j' = t'$ und $m' = q'$ erfüllt ist. Aus denselben Gründen folgt darüber hinaus, daß das Matrixelement $\langle \psi_{N'j'm'} | \psi_{j'm'} \rangle$ von m' unabhängig sein muß (siehe z.B. McWEEENY /50/ Gl. (8.6.8) bzw. LANDAU und LIFSCHITZ /46/ § 29). Gl. (5.3) liefert daher die angekündigte Zerlegung der Matrixelemente $(f_q^{(t)})_{N'j'm'}^{Njm}$ in einen Clebsch-Gordan-

Koeffizienten und einen von den magnetischen Quantenzahlen m und m' und auch von dem Index q unabhängigen Anteil. Diesen bezeichnet man als reduziertes Matrixelement. Den Clebsch-Gordan-Koeffizienten kann man nach Gl. (4.4) durch ein 3-j-Symbol ersetzen. Dabei werden gewöhnlich noch bestimmte Phasenfaktoren eingefügt, die von den verschiedenen Autoren verschieden gewählt werden. Da die Phasenwahl für unsere Zwecke unwichtig ist, treffen wir eine möglichst einfache Wahl, indem wir die Phase der reduzierten Matrixelemente $(f^{(t)})_{N'J'}^{NJ}$, wie folgt festlegen.

$$(f^{(t)})_{N'J'm'}^{NJm} = (-1)^{m'} \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -m' & q & m \end{pmatrix} (f^{(t)})_{N'J'}^{NJ}. \quad (5.4)$$

5.2. Durchführung der magnetischen Summation und Definition der Linienstärken

Wie bereits in den Kapiteln 2 und 3 besprochen wurde und wie aus den Gln. (2.12), (3.111) und (3.153) hervorgeht, sind bei Gasen die Ausdrücke für die Absorptionswahrscheinlichkeit bzw. für die Streuintensitäten über die magnetischen Quantenzahlen von Ausgangs- und Endzustand⁺ zu summieren. Um dieses Problem in allgemeiner Weise lösen zu können, benutzen wir die Tat-

⁺) Da, wie aus Kap. 2 hervorgeht, bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten sowohl Absorptions- wie auch Emissionsvorgänge zu berücksichtigen sind, ist diese Summation beim Absorptionskoeffizienten für die Emissions- und Absorptionsvorgänge getrennt durchzuführen, wobei Ausgangs- und Endzustand jeweils verschieden sind (siehe Gl. (2.12)).

sache, daß nach den Gln. (2.12) bzw. (3.92) und (3.114) der Absorptionskoeffizient bzw. die Streuintensität bei beliebiger Versuchsanordnung stets durch Größen der Art

$$\sum_{m m'} (T_{k_1 \dots k_n})_{F' m'}^{F m} (T_{k'_1 \dots k'_n})_{F' m'}^{F m *} \quad (5.5)$$

beschrieben werden. Wir wollen uns daher in diesem Abschnitt mit der Berechnung dieser Ausdrücke, die sich mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems (Gl. (5.4)) auf gewisse Grundgrößen zurückführen lassen, befassen.

Hierzu ersetzen wir in Gl. (5.5) die kartesischen Tensorkomponenten unter Benutzung von Gl. (4.23) durch die irreduziblen sphärischen Komponenten. Dies ergibt

$$\begin{aligned} & \sum_{m m'} (T_{k_1 \dots k_n})_{F' m'}^{F m} (T_{k'_1 \dots k'_n})_{F' m'}^{F m *} \\ &= \sum_{m m'} \sum_{\substack{\tau_i t_i q, \\ \tau'_i t'_i q'}} (k_1 \dots k_n | \tau_i t_i q)^* (k'_1 \dots k'_n | \tau'_i t'_i q') \\ & \quad (f_q^{(t_i \tau)})_{F' m'}^{F m} (f_{q'}^{(t'_i \tau')})_{F' m'}^{F m *} \\ &= \sum_{\substack{\tau_i t_i q, \\ \tau'_i t'_i q'}} (k_1 \dots k_n | \tau_i t_i q)^* (k'_1 \dots k'_n | \tau'_i t'_i q') \\ & \quad \sum_{m m'} (f_q^{(t_i \tau)})_{F' m'}^{F m} (f_{q'}^{(t'_i \tau')})_{F' m'}^{F m *} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Hier wurden zur Vereinfachung der Schreibweise in den Reduktionskoeffizienten $(k_1 \dots k_n | t_2 \dots t_{n-1}; t, q)$ die Indizes $t_2 \dots t_{n-1}$ zu einem einzigen Index τ zusammenge-

faßt. Setzen wir in den letzten Summenterm in Gl. (5.6) den Ausdruck (5.4) ein, so erhalten wir aufgrund der Orthogonalitätsrelationen der 3-j-Symbole (siehe z.B. /46/ Gl. (106.12)) für diesen Term

$$\begin{aligned} & \sum_{m m'} (f_q^{(t; \tau)})_{N' J' m'}^{N J m} (f_{q'}^{(t'; \tau')})_{N' J' m'}^{N J m *} \\ &= \sum_{m m'} \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & t' & J \\ -m' & q' & m \end{pmatrix} (f_q^{(t; \tau)})_{N' J'}^{N J} (f_{q'}^{(t'; \tau')})_{N' J'}^{N J *} \\ &= \delta_{t, t'} \delta_{q, q'} \frac{1}{2t+1} (f_q^{(t; \tau)})_{N' J'}^{N J} (f_{q'}^{(t'; \tau')})_{N' J'}^{N J *} . \quad (5.7) \end{aligned}$$

Wie man sieht, verschwindet der Ausdruck (5.7) für $t \neq t'$ und $q \neq q'$. Er ist außerdem vom Index q unabhängig. Setzen wir den Ausdruck (5.7) in Gl. (5.6) ein, so folgt

$$\begin{aligned} & \sum_{m m'} (T_{k_n, k_n})_{F' m'}^{F m} (T_{k'_n, k'_n})_{F' m'}^{F m *} \\ & \sum_{\tau, \tau', t, q} (k_n \dots k_n | \tau, t, q)^* (k'_n \dots k'_n | \tau', t, q) \\ & \frac{1}{2t+1} (f_q^{(t; \tau)})_{F'}^F (f_{q'}^{(t'; \tau')})_{F'}^{F *} . \quad (5.8) \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung und den zu Beginn dieses Abschnitts gemachten Ausführungen folgt, daß bei Gasen die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bzw. der Streuin-

tensität von den Quantenzahlen F bzw. F' einzig durch die in Gl. (5.8) vorkommenden Produkte der reduzierten Matrixelemente beschrieben wird. Wir wollen daher für diese Größen den Namen Linienstärken und das Symbol $(L^{(t;\tau,\tau')})_{F'}^F$ einführen. Dabei ist es zweckmäßig, dieses Symbol so zu definieren, daß es reell ist. Dies erreichen wir, wenn wir setzen

$$(L_R^{(t;\tau,\tau')})_{F'}^F = \text{Re} \left\{ (f^{(t;\tau)})_{F'}^F (f^{(t;\tau')})_{F'}^{F*} \right\}, \quad (5.9a)$$

$$(L_I^{(t;\tau,\tau')})_{F'}^F = \text{Im} \left\{ (f^{(t;\tau)})_{F'}^F (f^{(t;\tau')})_{F'}^{F*} \right\}. \quad (5.9b)$$

Für $\tau = \tau'$ verschwindet Gl. (5.9b). Es wäre an sich zweckmäßiger, den Faktor $\frac{1}{2t+1}$ noch in diese Definition mit hereinzunehmen. Die durch Gl. (5.9a) definierten Linienstärken besitzen jedoch den Vorteil, daß sie, was den Ramaneffekt betrifft, mit den bei PLACZEK /13/ eingeführten Größen G^0 , G^a und G^s übereinstimmen (siehe Kap. 11).

6. Die Matrixelemente der Linienstärken

6.1. Die Näherung des starren Rotators und des harmonischen Oszillators

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, kann man für die Abhängigkeit der Matrixelemente irreduzibler sphärischer Tensoroperatoren von den magnetischen Quantenzahlen einen allgemeinen Ausdruck angeben. Wie wir weiter gesehen haben, läßt sich daher auch die Summation über die magnetischen Niveaus in allgemeiner Form durchführen. Die nächste Aufgabe ist nun, die Abhängigkeit der im letzten Kapitel definierten Linienstärken von den beiden restlichen Rotationsquantenzahlen J und n zu bestimmen. Der Buchstabe n^{++} steht hier für die sog. innere Rotationsquantenzahl, die zusammen mit der magnetischen Quantenzahl und der Drehimpulsquantenzahl J^+ den Rotationszustand eines Moleküls vollständig beschreibt. Im Falle des symmetrischen Kreiselers ist n gleich der Projektion des Drehimpulses J auf die Figurenachse, für die gewöhnlich der Buchstabe k benutzt wird⁺⁺).

Um für den gesuchten Zusammenhang zwischen den Linienstärken und den Rotationsquantenzahlen J und n einen allgemeinen Ausdruck herzuleiten, ist es nötig, das Problem in der Näherung des starren Rotators und des harmonischen Oszillators zu erörtern. In dieser Näherung läßt sich der Hamiltonoperator der Kernbewegung in einen Schwingungs- und Rotationsanteil separieren (siehe /46/ Kap. XI und XIII), wodurch die Wellenfunktionen in ein Produkt aus Rotations- und Schwin-

⁺) Unter J ist im Rahmen dieser Arbeit stets der mechanische Drehimpuls des Kerngerüsts zu verstehen.

⁺⁺) Eine Verwechslung mit den in Kapitel 2 und 3 benutzten Symbolen dürfte nicht zu befürchten sein.

gungswellenfunktionen zerfallen. Die Berücksichtigung der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung kann dann nachträglich in Form einer Korrektur erfolgen, auf die wir jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht eingehen werden.

Zur Durchführung der Separation definiert man mit Hilfe der sog. Eckart'schen Bedingungen (siehe ECKART /51/) ein molekülfestes Koordinatensystem. Zur Beschreibung der Schwingungsbewegung des Moleküls werden dann nur mehr die Koordinaten der Kerne bezüglich dieses molekülfesten Systems benötigt, während die Rotation des Moleküls durch die relative Lage des molekülfesten Systems zum raumfesten System beschrieben wird. Zur Wiedergabe der Schwingungsbewegung werden dabei im allgemeinen keine kartesischen Koordinaten sondern sogenannte Normalkoordinaten Q_i verwendet, deren jede für eine bestimmte Normalschwingung charakteristisch ist. Der Index i von Q_i bezieht sich auf die Numerierung der Normalschwingungen und kann für lineare Moleküle die Werte $1 \dots 3N - 5$, im allgemeinen Fall die Werte $1 \dots 3N - 6$ durchlaufen, wobei N die Anzahl der Kerne des Moleküls ist (siehe /41/). Die relative Lage des molekülfesten zum raumfesten System läßt sich in bekannter Weise mit Hilfe der Euler'schen Winkel beschreiben. Wir werden sie mit α, β, γ bzw. zusammenfassend mit ω bezeichnen, wobei wir die bei LANDAU und LIF-SCHITZ /47/ Anhang a gegebene Definition zugrunde legen. Durch die Einführung der Normalkoordinaten und der Euler'schen Winkel erreichen wir, daß der Schwingungsanteil der Wellenfunktion nur mehr von den Normalkoordinaten, der Rotationsanteil nur mehr von den Euler'schen Winkeln abhängt.

Kennzeichnen wir Tensorkomponenten, die sich auf das molekülfeste System beziehen, durch quergestrichene Indizes, so ist für kartesische Tensoren der Zusammenhang zwischen den raumfesten und molekülfesten Tensorkomponenten durch Gl.(4.1) ge-

geben. Für die Komponenten eines irreduziblen sphärischen Tensors gilt entsprechend den Ausführungen in Kap. 4 die Beziehung

$$f_q^{(t)} = \sum_{\bar{q}} f_{\bar{q}}^{(t)} D_{\bar{q}q}^{(t)}(\omega). \quad (6.1)$$

Für die Matrixelemente der Komponenten eines irreduziblen sphärischen Tensors erhalten wir daher entsprechend den obigen Ausführungen

$$(f_q^{(t)})_{V, J, n, m}^{V, J, n', m'} = \sum_{\bar{q}} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{V, J, n, m}^{V, J, n', m'} (D_{\bar{q}q}^{(t)})_{J, n, m}^{J, n', m'}. \quad (6.2)$$

Der Buchstabe V soll hier für die Gesamtheit der Schwingungsquantenzahlen stehen.

6.2. Die Rotationseigenfunktionen eines starren Körpers

Um den Rotationsanteil in Gl. (6.2) berechnen zu können, benötigen wir die Rotationseigenfunktionen des starren Körpers. Zu ihrer Berechnung gehen wir von den bereits benutzten Transformationseigenschaften der Eigenfunktionen eines frei orientierbaren Systems gegenüber räumlichen Drehungen aus. Nehmen wir an, die Wellenfunktion $\psi(\omega)$ sei Rotationseigenfunktion eines starren Körpers. Dann ist sie zugleich Eigenfunktion des Betragsquadrates des Drehimpulsoperators und seiner Projektion auf die raumfeste z -Achse, d.h. es gilt $\psi(\omega) = \psi_{Jm}(\omega)$. Wir drehen nun das Koordinatensystem um $\omega_1 = (\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ und betrachten die Wellenfunktion $\psi_{Jm'}(\omega')$, wobei m' die Quantenzahl der Projektion J_z des Drehimpulsoperators auf die z' -Achse des gedrehten Koordinatensystems ist. $\omega' = (\alpha', \beta', \gamma')$ sind die Euler'schen Winkel des im Rotator verankerten Achsenkreuzes gegenüber dem gedrehten System. Für den Zusammenhang zwischen den beiden Wellenfunktionen $\psi_{Jm}(\omega)$ und $\psi_{Jm'}(\omega')$ gilt

$$\psi_{jm}(\omega) = \sum \psi_{jm'}(\omega') D_{m'm}^{(j)}(\omega_1) \quad (6.3)$$

Setzen wir in dieser Gleichung $\omega_1 = \omega$, so folgt daraus $\omega' = (0, 0, 0)$; d.h. das gedrehte System wird identisch mit dem körperfesten System. Wir erhalten auf diese Weise für die Eigenfunktionen

$$\psi_{jm}(\omega) = \sum_{m'} \psi_{jm'}(0,0,0) D_{m'm}^{(j)}(\omega) \quad (6.4)$$

Die Wellenfunktionen eines starren Körpers werden also durch die Konstanten $\psi_{jm}(0, 0, 0)$ und die Matrizen $D_{m'm}^{(j)}(\omega)$ bestimmt.

Im Falle eines symmetrischen Kreisel s müssen die Wellenfunktionen bis auf einen Phasenfaktor unabhängig von einer Drehung um die Figuren achse sein. Auch muß die Projektion des Drehimpulsoperators auf die Figuren achse J_z gegenüber einer solchen Operation invariant sein. Dies ist nur dann der Fall, wenn in Gl. (6.4) nur eines der ψ_{jm} , nicht verschwindet. Daraus folgt aber

$$\psi_{jmk}(\omega) \approx D_{km}^{(j)}(\omega) \quad (6.5)$$

wobei $m' = k$ gesetzt wurde. Damit haben wir die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisel s bis auf einen Normierungsfaktor bestimmt. Dieser ergibt sich aus der Orthogonalitätsrelation der Drehmatrizen (siehe /47/ Gl. (a,13))

$$\begin{aligned} & \int D_{m'_1 m_1}^{(j_1)*}(\omega) D_{m'_2 m_2}^{(j_2)}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} \\ &= \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m'_1 m'_2} \frac{1}{2j_1 + 1} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Hier ist $d\omega = \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma$ und $\int d\omega = 8\pi^2$. Unter Benutzung von Gl. (6.6) bekommen wir für die normierten Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels den Ausdruck

$$\psi_{Jmk} = i^{J-k} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{km}^{(J)}(\omega). \quad (6.7)$$

Der Phasenfaktor wurde in Anlehnung an /47/ Gl. (b.5) gewählt.

Wie man den Gln. (6.4) und (6.7) entnimmt, lassen sich die Eigenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels als Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels darstellen. Die Entwicklungskoeffizienten sind dabei Funktionen des Trägheitstensors bzw. der Hauptträgheitsmomente. Führen wir für diese Entwicklungskoeffizienten die Bezeichnung $\gamma(J, k)$ ein, so können wir Gl. (6.5) umschreiben in

$$\psi_{Jmn} = \sum_k \gamma(J, k) D_{km}^{(J)}(\omega) \quad (6.8)$$

Wie man sieht, ist k im Falle eines asymmetrischen Kreisels keine gute Quantenzahl mehr. Wie sehr die Eigenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels von denen eines symmetrischen Kreisels abweichen, hängt von der Verschiedenheit der Hauptträgheitsmomente ab.

6.3. Die Abhängigkeit der Linienstärken von den Rotationsquantenzahlen

Wir beschränken uns zunächst auf den symmetrischen Kiesel und setzen Gl. (6.7) in Gl. (6.2) ein. Dann bekommen wir für den Rotationsanteil ein Integral der Form

$$\int D_{m'_1 m_1}^{(j_1)}(\omega) D_{m'_2 m_2}^{(j_2)}(\omega) D_{m'_3 m_3}^{(j_3)}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} \quad (6.9)$$

Zur Berechnung dieses Integrals benutzen wir den Sachverhalt, daß sich die Größe $D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)}$ bei räumlichen Drehungen nach der Produktdarstellung $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ der Drehgruppe transformiert. Mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten können wir diese Produktdarstellung reduzieren, indem wir auf sie die Ähnlichkeitstransformation

$$D^{(j)} = C^{-1} (D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}) C \quad (6.10)$$

ausüben. Die Matrix $C = (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m)$ soll die Matrix der Clebsch-Gordan-Koeffizienten symbolisieren. Die Umkehrung von Gl. (6.10) ergibt

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = C D^{(j)} C^{-1}. \quad (6.11a)$$

Dieser Ausdruck lautet in Komponentenschreibweise

$$\begin{aligned} & D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} \\ &= \sum_j (j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j m) D_{m' m}^{(j)} (j m | m_1 m_2 j_2 j_1) \\ &= \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m'_1 & m'_2 & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} D_{-m', -m}^{(j)*}. \end{aligned} \quad (6.11b)$$

Hierbei wurde die Beziehung

$$D_{-m', -m}^{(j)*} = (-1)^{m' - m} D_{m', m}^{(j)} \quad (6.12)$$

benutzt. Setzen wir Gl. (6.11b) in den Ausdruck (6.9) ein, so erhalten wir unter Benutzung von Gl. (6.6)

$$\int D_{m'_1 m_1}^{(j_1)}(\omega) D_{m'_2 m_2}^{(j_2)}(\omega) D_{m'_3 m_3}^{(j_3)}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

(siehe LANDAU und LIFSCHITZ /47/ Bd. IVa Anh. b). Mit Hilfe dieser Beziehung bekommen wir für die Matrixelemente der Komponenten eines irreduziblen sphärischen Tensors im Falle des symmetrischen Kreisels den Ausdruck (siehe loc. cit.)

$$(f_q^{(t)})_{v' j' k' m'}^v = i^{j+j'-k-k'} (-1)^{j'-m'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{v'}^v. \quad (6.14)$$

Für die durch Gl. (5.4) definierten reduzierten Matrixelemente folgt daraus

$$(f_q^{(t)})_{v' j' k'}^v = i^{j+j'-k-k'} (-1)^{j'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{v'}^v. \quad (6.15)$$

Wir erhalten daher für die Linienstärken im Falle des symmetrischen Kreisels entsprechend der Definition (5.9) die Ausdrücke

$$(L_R^{(t; \tau, \tau')})_{v' j' k'}^v = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix}^2 \operatorname{Re} \left\{ (f_{\bar{q}}^{(t; \tau)})_{v'}^v (f_{\bar{q}}^{(t; \tau')})_{v'}^{v*} \right\}, \quad (6.16a)$$

$$\begin{aligned} (L_{\mathbf{I}}^{(t;\tau,\tau')})_{\mathbf{V},\mathbf{J},\mathbf{k}}^{\mathbf{J},\mathbf{k}} &= (2\mathbf{J}+1)(2\mathbf{J}'+1) \begin{pmatrix} \mathbf{J}' & t & \mathbf{J} \\ -\mathbf{k} & \bar{q} & \mathbf{k} \end{pmatrix}^2 \\ \text{Im} \left\{ (f_{\bar{q}}^{(t;\tau)})_{\mathbf{V}}^{\mathbf{J},\mathbf{k}} (f_{\bar{q}}^{(t;\tau')})_{\mathbf{V}'}^{\mathbf{J}',\mathbf{k}'} \right\} &. \quad (6.16b) \end{aligned}$$

Diese Gleichungen gelten auch für lineare Moleküle und Kugelkreisel-Moleküle. Bei linearen Molekülen ist im Grundzustand $\mathbf{k} = \mathbf{k}' = 0$ zu setzen.

Zur Berechnung der Linienstärken asymmetrischer Kreiselmoleküle haben wir Gl. (6.8) in Gl. (6.2) einzusetzen. Daraus folgt, daß die Linienstärken asymmetrischer Kreiselmoleküle Linearkombinationen der Linienstärken symmetrischer Kreiselmoleküle sind. Es gilt

$$(L_{\mathbf{R}(\mathbf{I})}^{(t;\tau,\tau')})_{\mathbf{V},\mathbf{J},\mathbf{n}}^{\mathbf{J},\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \gamma(\mathbf{J},\mathbf{k}) \gamma(\mathbf{J}',\mathbf{k}')^* (L_{\mathbf{R}(\mathbf{I})}^{(t;\tau,\tau')})_{\mathbf{V},\mathbf{J}',\mathbf{k}'}^{\mathbf{J},\mathbf{k}}. \quad (6.17)$$

$\mathbf{k}$ ist in diesem Fall keine gute Quantenzahl mehr.

Zur Berechnung der Ausdrücke $(f_{\bar{q}}^{(t;\tau)})_{\mathbf{V}}^{\mathbf{J},\mathbf{k}}$, erweisen sich, wie in Kap. 8 gezeigt werden wird, die irreduziblen sphärischen Komponenten als unzureichend. Man benötigt hierzu Größen, die Basissätze für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen abgeben. Für die axialen Punktgruppen und die Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_1$ erreicht man dies, wie ebenfalls in Kap. 8 bewiesen werden wird, durch Einführung der Linearkombinationen

$$f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(f_{\bar{q}}^{(t;\tau)} - f_{-\bar{q}}^{(t;\tau)} \right), \quad \bar{q} > 0, \quad (6.18a)$$

$$f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(f_{\bar{q}}^{(t;\tau)} + f_{-\bar{q}}^{(t;\tau)} \right), \quad \bar{q} \geq 0. \quad (6.18b)$$

Invertieren wir dieses Gleichungssystem, so erhalten wir

$$f_{\bar{q}}^{(t;\tau)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-i f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-} + f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+}), \quad \bar{q} \gg 0, \quad (6.19a)$$

$$f_{-\bar{q}}^{(t;\tau)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (i f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-} + f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+}), \quad \bar{q} \gg 0. \quad (6.19b)$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gl. (6.16) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} (L_{\mathbf{R}}^{(t;\tau;\tau')})_{\mathbf{v},\mathbf{j},\mathbf{k}'}^{\mathbf{j},\mathbf{k}} &= (2\mathbf{j}+1)(2\mathbf{j}'+1) \begin{pmatrix} \mathbf{j}' & \mathbf{j} \\ -\mathbf{k}' & \bar{q} & \mathbf{k} \end{pmatrix}^2 \\ &\left[\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')+)_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*}} + (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')-})_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*} \right\} \right. \\ &\left. \pm \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left\{ (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')+)_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*}} - (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')-})_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*} \right\} \right], \end{aligned} \quad (6.20a)$$

$$\begin{aligned} (L_{\mathbf{I}}^{(t;\tau;\tau')})_{\mathbf{v},\mathbf{j},\mathbf{k}'}^{\mathbf{j},\mathbf{k}} &= (2\mathbf{j}+1)(2\mathbf{j}'+1) \begin{pmatrix} \mathbf{j}' & \mathbf{j} \\ -\mathbf{k}' & \bar{q} & \mathbf{k} \end{pmatrix}^2 \\ &\left[\frac{1}{2} \operatorname{Im} \left\{ (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')+)_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*}} + (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')-})_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*} \right\} \right. \\ &\left. \pm \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)+})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')-})_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*} - (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau)-})_{\mathbf{v}}^{\mathbf{j}} (f_{|\bar{q}|}^{(t;\tau')+)_{\mathbf{v}'}^{\mathbf{j}'*}} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (6.20b)$$

Hier steht das '+'-Zeichen, wenn $\bar{q} \gg 0$, das '-'-Zeichen, wenn $\bar{q} < 0$ ist[†]). Wenn die Matrixelemente der kart. molekülfesten Komponenten des betrachteten Tensors

[†]) Dies ändert sich, wenn man in Gl. (6.18) eine andere Phasenwahl trifft.

reell sind, was meist der Fall ist, so kann man es, gegebenenfalls unter Hinzufügen eines Phasenfaktors, stets so einrichten, daß auch die Größen $(f_{i\bar{q}}^{(t;\tau)\pm})_v$ reell sind. Dann verschwinden die Terme $\text{Im}\{\dots\}$.

6.4. Die Matrixelemente der molekülfesten Tensorkomponenten

Wie in Kap. 3 gezeigt wurde, läßt sich der (Hyper-) Polarisierbarkeitstensor im Rahmen der (Hyper-) Polarisierbarkeitstheorie als Funktion der Kernkoordinaten allein betrachten. Dasselbe gilt im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bei Infrarot-Übergängen auch für das elektrische Dipolmoment. Um die Matrixelemente dieser Größen hinsichtlich der Eigenfunktionen der Normalschwingungen zu berechnen, ist es zweckmäßig, eine Entwicklung nach den Normalkoordinaten durchzuführen. Bei Benutzung der irreduziblen sphärischen Komponenten der betrachteten Größen lautet diese Entwicklung

$$f_{\bar{q}}^{(t;\tau)} = (f_{\bar{q}}^{(t;\tau)})_e + \sum \left(\frac{\partial f_{\bar{q}}^{(t;\tau)}}{\partial Q_r} \right) Q_r + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 f_{\bar{q}}^{(t;\tau)}}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_e Q_r Q_s + \dots \quad (6.21)$$

Der Index 'e' weist darauf hin, daß sich die Klammerschdrücke auf die Gleichgewichtslage beziehen. Diese Entwicklung hat eine besondere Bedeutung in der Näherung des harmonischen Oszillators. Denn die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators verhalten sich so, daß für $\Delta V = 0$, also für reine Rotationsspektren nur die Terme gerader Ordnung in Gl. (6.21) bei der Bildung der Matrixelemente nicht verschwinden. Für $\Delta V = 1$ er-

geben nur die Terme ungerader Ordnung von null verschiedene Beiträge. Nimmt man an, daß die Reihe rasch konvergiert, so werden also die reinen Rotationsbanden durch die Werte der Tensorkomponenten in der Gleichgewichtslage, die Grundswingungsübergänge durch die ersten Ableitungen des Tensorkomponenten nach den Normalkoordinaten beschrieben. Für die Ober- und Kombinationstöne müssen dann die entsprechenden höheren Ableitungen herangezogen werden.

7. Rotationsauswahlregeln für irreduzible sphärische Tensoren

Die Rotationsauswahlregeln für irreduzible sphärische Tensoren ergeben sich aus den Gl.n. (5.4) und (6.14) und den Bedingungen (4.5) für das Nichtverschwinden der 3-j-Symbole. Wir bekommen in Abhängigkeit von der Ordnung (Stufe) t des betrachteten Tensors verschiedene Sätze von Auswahlregeln.

Die Auswahlregeln für die magnetischen Quantenzahlen lauten

$$\Delta m = q = m' - m, \quad |\Delta m| \leq t. \quad (7.1)$$

Sie werden jedoch infolge der magnetischen Summation nicht explizit benötigt.

Für die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses gilt

$$|\Delta J| = |J' - J| \leq t \leq J + J'. \quad (7.2)$$

Diese Auswahlregeln gelten, da sie aus Gl. (5.4) folgen, allgemein und daher insbesondere unabhängig von der Näherung des starren Rotators.

Für die Quantenzahl k , also die Quantenzahl der Projektion des Drehimpulses auf die Figurenachse eines symmetrischen Kreisels, gelten im Rahmen der in Kap. 6 gemachten Voraussetzungen die Auswahlregeln

$$\Delta k = k' - k = \bar{q}, \quad |\Delta k| \leq t. \quad (7.3)$$

Diese Regel gilt natürlich auch für die Gleichung (6.17), nur ist k im Falle des asymmetrischen Kreisels keine gute Quantenzahl mehr.

Verschwinden k und k' , wie dies z. B. für lineare Moleküle im Schwingungsgrundzustand der Fall ist, so folgt aus Gl. (4.8) für ΔJ noch eine zusätzliche Einschränkung. Da Gl. (4.8) für $k = k' = \bar{q} = 0$ nur dann erfüllt werden kann, wenn die Summe der oberen Indizes

des 3-j-Symbols, also $J' + t + J$ eine gerade Zahl ist, gilt

$$k = k' = 0 \quad \begin{cases} t \text{ gerade} & \Rightarrow \Delta J \text{ gerade} \\ t \text{ ungerade} & \Rightarrow \Delta J \text{ ungerade} \end{cases} \quad (7.4)$$

Aus dieser Regel folgt z.B. die bekannte Tatsache, daß bei IR-Spektren für lineare Moleküle im reinen Rotationsspektrum bzw. für nichtentartete Schwingungsbanden $\Delta J = 0$ verboten ist.

Im Zusammenhang mit den Rotationsauswahlregeln ist zu berücksichtigen, ob sich weitere Auswahlregeln durch eine Betrachtung der Parität der Zustände ergeben; denn nach allgemeinen Prinzipien müssen die Matrixelemente der raumfesten Tensorkomponenten gegenüber einer Inversion des raumfesten Koordinatensystems invariant sein. Wir müssen also das diesbezügliche Verhalten der Matrixelemente der raumfesten Tensorkomponenten untersuchen.

Wie man sich unmittelbar überlegen kann, ändert sich die Matrix der Richtungskosinus bei einer gleichzeitigen Inversion des raumfesten und des molekülfesten Systems nicht. Da die Matrizen für endliche Drehungen $D^{(J)}$ mit den direkten Produkten der Richtungskosinus-Matrizen nach Kap. 4 in einem unmittelbaren Zusammenhang stehen, ändern sich daher auch die Matrizen für endliche Drehungen bei einer derartigen Operation nicht. Da weiterhin die Rotationseigenfunktionen nach Gl. (6.8) Linearkombinationen der Matrizen für endliche Drehungen sind, müssen auch die Rotationseigenfunktionen gegenüber solchen Operationen invariant bleiben. Daraus folgt aber, daß, sofern das Molekül ein Inversionszentrum besitzt, die Wirkung einer Inversion des raumfesten Systems auf die Rotationseigenfunktionen dadurch abgefangen werden kann, daß man gleichzeitig eine Inversion des molekülfesten Systems vornimmt. Die Inversion des molekülfesten Systems wirkt sich nur auf die Schwingungseigenfunktionen aus. Die Rotationsauswahlregeln erfahren

daher in diesem Fall infolge einer Betrachtung der Parität der Zustände keine Einschränkung. Besitzt das Molekül kein Inversionszentrum, aber eine Spiegelebene, so kann man die Inversion des molekülfesten Systems durch eine Spiegelung an dieser Ebene um eine Drehung um 180 Grad um eine Achse senkrecht zu dieser Ebene ersetzen. Nehmen wir an, diese Drehung werde durch ω_1 beschrieben, so folgt daraus, daß die Lage des molekülfesten Systems gegenüber dem raumfesten nach dieser Drehung durch $\omega + \omega_1$ beschrieben wird, wenn ω die ursprüngliche Lage angibt. Ersetzen wir jedoch in dem Integral (6.13) in allen drei Faktoren ω durch $\omega + \omega_1$, so bleibt das Integral unverändert. Es wirkt sich also auch in diesem Fall die Inversion des raumfesten Systems nicht auf die Rotationsauswahlregeln aus. Ihre Wirkung, die in einer Spiegelung des molekülfesten Systems besteht, beeinflußt nur die Schwingungseigenfunktionen. Bei der Untersuchung des dritten Falls, daß das Molekül weder ein Inversionszentrum noch eine Spiegelebene besitzt, gegen wir davon aus, daß Moleküle prinzipiell nur quasistarr sind. Sie setzen also einer Inversion bzw. Spiegelung nur eine gewisse Potentialbarriere entgegen. Ist die Potentialbarriere hoch, so ist die Wahrscheinlichkeit, sie in einem invertierten Zustand zu finden, klein. Die Inversion bzw. Spiegelung hat daher in diesem Fall keinerlei Auswirkungen auf die Auswahlregeln. Wie wir aus diesen Betrachtungen insgesamt sehen, ist die Parität generell ohne Einfluß auf die Rotationsauswahlregeln, solange die Näherung des starren Rotators gilt.

8. Schwingungsauswahlregeln für irreduzible sphärische Tensoren

Um die Schwingungsauswahlregeln zu finden, müssen wir untersuchen, unter welchen Bedingungen die Matrixelemente der molekülfesten Komponenten der irreduziblen sphärischen Tensoren bezüglich der Schwingungseigenfunktionen

$$(f_q^{(t)})_{v'}^v = \int \psi_{v'_1}^* \dots \psi_{v'_n}^* f_q^{(t)} \psi_{v_1} \dots \psi_{v_n} d\tau \quad (8.1)$$

nicht verschwinden. Die allgemeine gruppentheoretische Bedingung hierfür ist, daß der Integrand in Gl. (8.1) einen Anteil enthält, der sich nach der totalsymmetrischen Rasse⁺) der zu dem betrachteten Molekül gehörigen Punktgruppe transformiert.

Handelt es sich bei dem Übergang $V \rightarrow V'$ um einen Grundton, so nimmt eine der Schwingungsquantenzahlen des Endzustands, nennen wir sie v'_r , den Wert eins an, während alle übrigen Schwingungsquantenzahlen des Anfangs- und Endzustands gleich null sind. Da sich die zur Schwingungsquantenzahl null gehörigen Eigenfunktionen ohnehin nach der totalsymmetrischen Rasse transformieren, brauchen wir sie nicht näher betrachten. Nehmen wir nun an, $\psi_{v'_r}$ gehöre zur Rasse $\Gamma^{(\sigma)}$, dann ist die obige Bedingung nach den Regeln der Gruppentheorie dann erfüllt, wenn die Zerlegung von $f_q^{(t)}$ in irreduzible Sätze bezüglich der Punktgruppe einen Basissatz enthält, der sich ebenfalls nach der Darstellung $\Gamma^{(\sigma)}$ transformiert. Zur Berechnung der Schwingungsauswahlregeln ist es daher nötig, die irreduziblen sphärischen Tensoren in irreduzible Sätze hinsichtlich der Punktgruppen zu zerlegen; ähnlich wie wir zur Berechnung der Matrixelemente hinsichtlich der Rotationsquantenzahlen die

⁺) Die Bezeichnungen Rasse und irreduzible Darstellung werden im Rahmen der Molekülphysik synonym verwendet.

kartesischen Tensoren in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe zerlegen mußten. Wie bereits in Abschnitt 6.3. erwähnt wurde, läßt sich dieses Problem für die axialen Punktgruppen und die Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$ allgemein lösen, indem man die durch Gl. (6.18) definierten Größen $f_{|q|}^{(k)+}$ und $f_{|q|}^{(k)-}$ einführt. Im folgenden werden wir einen Beweis für diese Behauptung erbringen. Außerdem soll eine Tabelle erarbeitet werden, welche es ermöglicht, die sich aus der Reduktion eines irreduziblen sphärischen Tensors ergebenden Basissätze hinsichtlich ihrer Zugehörigkeit zu den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen zu klassifizieren. Auf das Problem der kubischen Gruppen werden wir in Abschnitt 8.4. eingehen.

Samtliche Punktgruppen sind Untergruppen der dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe⁺). Diese Gruppe enthält außer den reinen Drehungen auch sog. uneigentliche Drehungen, die sich aus einer Drehung und einer Inversion zusammensetzen lassen. Die Elemente der Drehspiegelungsgruppe sind daher direkte Produkte aus den Elementen der reinen Drehgruppe und der Inversionsgruppe, deren Elemente die Identität und die Inversion sind. Das Verhalten der irreduziblen sphärischen Tensoren gegenüber einer Inversion folgt nach Gl. (4.20) aus dem diesbezüglichen Verhalten der kartesischen Tensoren, aus deren Reduktion sie entstanden sind. Da sich die Komponenten kartesischer Tensoren wie die Produkte der Komponenten polarer Vektoren transformieren, polare Vektoren aber bei einer Inversion ihr Vorzeichen ändern, gilt für einen kartesischen Tensor n-ter Stufe

$$\hat{I} T_{k_1 \dots k_n} = (-1)^n T_{k_1 \dots k_n} \quad (8.2)$$

⁺) Eigentlich besser Dreheinversionsgruppe. Dieser Ausdruck ist jedoch in der deutschsprachigen Literatur nicht gebräuchlich.

$\hat{i}$ soll den Operator der Inversion symbolisieren. Aus den Gln. (8.2) und (4.20) folgt, daß sich die Komponenten irreduzibler sphärischer Tensoren bei einer Inversion bis auf ein Vorzeichen in sich selber transformieren. Das Vorzeichen hängt davon ab, ob sie aus der Reduktion eines kartesischen Tensors gerader oder ungerader Stufe entstanden sind. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die irreduziblen sphärischen Tensoren von den Kugelfunktionen, deren Parität durch

$$\hat{i} Y_{l,m} = (-1)^l Y_{l,m} \quad (8.3)$$

gegeben ist. Wir wollen, da wir dies später benötigen werden, folgendes vereinbaren. Irreduzible sphärische Tensoren, welche die Parität $+1$ besitzen, sollen gerade irreduzible sphärische Tensoren genannt werden und durch einen Index g gekennzeichnet werden, solche, welche die Parität -1 besitzen, sollen ungerade genannt werden und den Index u bekommen. Es soll also gelten

$$\begin{aligned} \hat{i} f_q^{(t)g} &= f_q^{(t)g}, \\ \hat{i} f_q^{(t)u} &= -f_q^{(t)u}. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Da sich die Komponenten irreduzibler sphärischer Tensoren bei einer Inversion bis auf das Vorzeichen in sich selbst transformieren, bilden sie auch Basen für die irreduziblen Darstellungen der Drehspiegelungsgruppe. Aus jeder irreduziblen Darstellung der Drehgruppe werden dabei zwei irreduzible Darstellungen der Drehspiegelungsgruppe, die zu den irreduziblen sphärischen Tensoren $f_q^{(t)g}$ und $f_q^{(t)u}$ gehören. Wir unterscheiden sie ebenfalls durch Indizes g und u . Schreiben wir die zum Inversionsoperator gehörigen Transformationsmatrizen dieser beiden Darstellungen an, so soll demnach gelten

$$\begin{aligned} D^{(t)g}(\hat{i}) &= D^{(t)g}(E), \\ D^{(t)u}(\hat{i}) &= -D^{(t)u}(E). \end{aligned} \quad (8.5)$$

E soll den Identitätsoperator (= Einselement) symbolisieren. Um die Darstellungen $D^{(t)}g$ und $D^{(t)}u$ in ihre irreduziblen Bestandteile bezüglich der einzelnen Punktgruppen zu zerlegen, untersuchen wir zunächst das Transformationsverhalten der irreduziblen sphärischen Tensoren gegenüber den Symmetrieeoperationen der axialen Punktgruppen.

2.1. Das Transformationsverhalten irreduzibler sphärischer Tensoren gegenüber den Symmetrieeoperationen der axialen Punktgruppen

2.1.1. Drehungen um eine ausgezeichnete Symmetrieachse

Das molekülfeste System werde so festgelegt, daß die molekülfeste z-Achse mit der ausgezeichneten Symmetrieachse übereinstimmt. Dreht man das molekülfeste System um einen Winkel γ um diese Achse, so gilt nach Gl. (6.1) für die Komponenten der irreduziblen sphärischen Tensoren im gedrehten System in Analogie zu den Kugelfunktionen[†])

$$\hat{C}(\gamma) f_q^{(t)} = e^{-iq\gamma} f_q^{(t)} \quad (8.6)$$

$\hat{C}(\gamma)$ sei der Operator für die eben beschriebene Drehung. Besitzt das Molekül eine n-zählige Symmetrieachse, so folgt aus Gl. (8.6) für die Operation $\hat{C}_n^p$, $p = 1, 2, \dots$

$$\hat{C}_n^p f_q^{(t)} = e^{-i \frac{2\pi p}{n}} f_q^{(t)} \quad (8.7)$$

Wir entnehmen den Gln. (8.6) und (8.7), daß sich die Komponenten eines irreduziblen sphärischen Tensors

[†]) Da es sich im Rahmen dieses Kapitels ausschließlich um die molekülfesten Komponenten handelt, wird der Querstrich an den Indizes zur Vereinfachung der Schreibweise innerhalb dieses Kapitels weggelassen werden.

bei einer Drehung um die molekülfeste z-Achse bis auf einen Phasenfaktor in sich selbst transformieren. Die Darstellungen $D_{q'q}^{(t)g}$ bzw. $D_{q'q}^{(t)u}$ sind also bezüglich der Punktgruppen, die nur Drehungen um eine ausgezeichnete Achse enthalten, diagonal und daher vollständig reduziert. Weiterhin sieht man aus Gl. (8.7), daß zwei Tensorkomponenten $f_{q_1}^{(t_1)}$ und $f_{q_2}^{(t_2)}$ mit $(q_1 \equiv q_2) \bmod n^+$ sich hinsichtlich der Operationen C_n^p gleich verhalten, also zur gleichen irreduziblen Darstellung der Gruppe $\mathcal{C}_n$ gehören.

8.1.2 Spiegelung an einer Ebene $\sigma_v(\chi)$

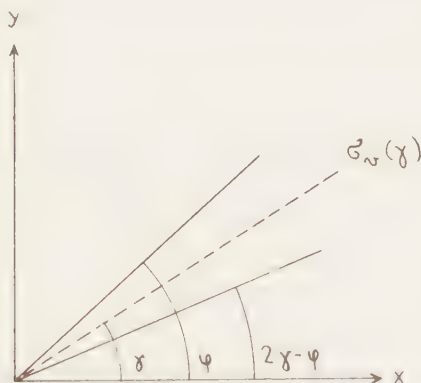


Fig. 1 Die Wirkung einer Spiegelung an einer Ebene $\sigma_v(\chi)$ auf den Azimutwinkel φ .

⁺) Der Begriff modulo ist nach VAN DER WAERDEN /52/ Kap. 2 folgendermaßen definiert: Es ist $(a \equiv b) \bmod n$, wenn $a - b$ durch n teilbar ist, wobei a und b ganze Zahlen sein sollen.

Durch die Spiegelung an einer Ebene $\hat{G}_v(\chi)$, welche die ausgezeichnete Achse (z-Achse) enthält und mit der positiven x-Reichtung einen Winkel χ bildet, wird der Azimutwinkel φ , wie Fig. 1 zeigt, in $2\chi - \varphi$ überführt. Wir wollen nun zunächst untersuchen, wie sich die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ gegenüber dieser Spiegelung verhalten. Diese lassen sich in der Form

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = g_{lm}(\vartheta) i^l e^{im\varphi} \quad (8.8)$$

anschreiben, wobei wir in der Phasenwahl wiederum RACAHA /21/ bzw. LANDAU und LIFSCHITZ /46/ § 28 gefolgt sind. $g_{lm}(\vartheta)$ ist eine reelle Funktion des Zenitwinkels ϑ . Wenden wir den Operator $\hat{G}_v(\chi)$ auf $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ an, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{G}_v(\chi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= g_{lm}(\vartheta) i^l e^{-im\varphi} e^{im2\chi} \\ &= g_{lm}(\vartheta) (-1)^l (-i)^l e^{-im\varphi} e^{im2\chi} \\ &= (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* e^{im2\chi} \\ &= (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) e^{im2\chi} \quad (8.9) \end{aligned}$$

Beim letzten Schritt wurde Gl. (4.25) benutzt.

Um das Transformationsgesetz für die irreduziblen sphärischen Tensoren zu finden, benutzen wir den Sachverhalt, daß man eine Spiegelung an einer Ebene durch eine Inversion und eine Drehung $\hat{C}_2^\perp$ um eine zur Spiegelebene senkrechte Gerade ersetzen kann

$$\hat{G}_v = \hat{i} \hat{C}_2^\perp. \quad (8.10)$$

Wie man den Gln. (8.3) und (8.4) entnimmt, unterscheidet sich das Transformationsverhalten eines geraden

bzw. ungeraden irreduziblen sphärischen Tensors gegenüber einer Inversion von dem der Kugelfunktionen um den Faktor $(-1)^t$ bzw. $(-1)^{t+1}$. Gegenüber einer Drehung hingegen verhalten sich die irreduziblen sphärischen Tensoren und die Kugelfunktionen gleich. Daraus folgt aber, daß sich die irreduziblen sphärischen Tensoren und die Kugelfunktionen auch in ihrem Transformationsverhalten gegenüber einer Spiegelung um die Faktoren $(-1)^t$ bzw. $(-1)^{t+1}$ unterscheiden müssen. Es gilt daher

$$\sigma_v(\gamma) f_q^{(t)\gamma} = (-1)^{q+t} e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)\gamma}, \quad (8.11a)$$

$$\sigma_v(\gamma) f_q^{(t)u} = (-1)^{q+t+1} e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)u}. \quad (8.11b)$$

8.1.3. Drehung um eine $\hat{C}_2^\perp(\gamma)$ -Achse

Unter einer Operation $\hat{C}_2^\perp(\gamma)$ wollen wir eine Drehung um 180 Grad um eine zur ausgezeichneten Achse senkrechte Achse verstehen, welche mit der x-Achse einen Winkel γ bildet. Nach Gl. (8.10) kann man diese Operation durch eine Inversion und eine Spiegelung $\sigma_v(\gamma + \frac{\pi}{2})$ ersetzen (siehe Fig. 2)

$$\hat{C}_2^\perp(\gamma) = \hat{i} \sigma_v(\gamma + \frac{\pi}{2}). \quad (8.12)$$

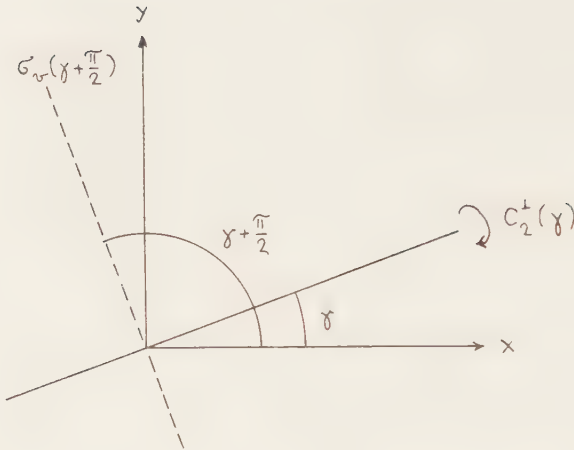


Fig. 2 Skizze zu Gl. (8.12)

Aus den Gln. (8.11), (8.12) und (8.4) folgt daher

$$\begin{aligned}\hat{C}_2^\perp(\gamma) f_q^{(t)g} &= (-1)^{q+t} e^{iq(2\gamma+\pi)} f_{-q}^{(t)g} \\ &= (-1)^t e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)g}\end{aligned}\quad (8.13a)$$

und ebenso

$$\hat{C}_2^\perp(\gamma) f_q^{(t)u} = (-1)^t e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)u} \quad (8.13b)$$

Wie es bei einer Drehung der Fall sein muß, zeigen gerade und ungerade irreduzible sphärische Tensoren dasselbe Transformationsverhalten. Das Ergebnis (8.13) läßt sich - zwar etwas umständlicher - mit Hilfe der Matrizen für endliche Drehungen auch direkt herleiten. Man benutzt hierzu am besten den Ausdruck der bei TINKHAM /53/ Gl. (5-35) für die Matrizen für endliche Drehungen angegeben wird.

8.1.4. Spiegelung an einer σ_h -Ebene

Unter einer σ_h -Ebene versteht man eine Ebene, auf der die ausgezeichnete Symmetrieachse senkrecht (also 'horizontal') steht. Wiederum gilt analog zu Gl. (8.12)

$$\sigma_h = i \hat{C}_2 \quad (8.14)$$

Daraus folgt in Verbindung mit Gl. (8.7)

$$\begin{aligned} \sigma_h f_q^{(t)g} &= e^{-iq\pi} f_q^{(t)g} \\ &= (-1)^q f_q^{(t)g}, \end{aligned} \quad (8.15a)$$

$$\sigma_h f_q^{(t)u} = (-1)^{q+1} f_q^{(t)u}. \quad (8.15b)$$

8.1.5. Drehspiegelung

Unter einer Drehspiegelung $\hat{S}(\gamma)$ soll eine Drehung des Koordinatensystems um einen Winkel γ um die ausgezeichnete Achse, gefolgt von einer Spiegelung an einer σ_h -Ebene, verstanden werden, also

$$\hat{S}(\gamma) = \sigma_h \hat{C}(\gamma) \quad (8.16)$$

Nach Gl. (8.6) und (8.15) gilt daher

$$\hat{S}(\gamma) f_q^{(t)g} = (-1)^q e^{-iq\gamma} f_q^{(t)g}, \quad (8.17a)$$

$$\hat{S}(\gamma) f_q^{(t)u} = (-1)^{q+1} e^{-iq\gamma} f_q^{(t)u}. \quad (8.17b)$$

Tab.1. Das Transformationsverhalten der Komponenten irr. sph. Tensoren gegenüber den Symmetrieoperationen der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$.

Sym.- op.	$f_q^{(t)g}$	$f_q^{(t)u}$
$\hat{i}$	$f_q^{(t)g}$	$-f_q^{(t)u}$
$\hat{C}(\gamma)$	$e^{-iq\gamma} f_q^{(t)g}$	$e^{-iq\gamma} f_q^{(t)u}$
$\sigma_v(\gamma)$	$(-1)^{t+q} e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)g}$	$(-1)^{t+q+1} e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)u}$
$C_2^+(\gamma)$	$(-1)^t e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)g}$	$(-1)^t e^{iq2\gamma} f_{-q}^{(t)u}$
σ_h	$(-1)^q f_q^{(t)g}$	$(-1)^{q+1} f_q^{(t)u}$
$\hat{C}(\gamma)$	$(-1)^q e^{-iq\gamma} f_q^{(t)g}$	$(-1)^{q+1} e^{-iq\gamma} f_q^{(t)u}$

Die Ergebnisse der Abschnitte 8.1.1 bis 8.1.4 für das Transformationsverhalten irreduzibler sphärischer Tensoren gegenüber den Symmetrieoperationen der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

8.2. Auswahlregeln für die Grundswingungsübergänge bezüglich der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$

Wie man aus Tab. 1 entnimmt, sind die irreduziblen Darstellungen $D^{(t)g}$ und $D^{(t)u}$ der Drehspiegelungsgruppe auch bezüglich der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$ bereits weitgehend reduziert. Insbesondere transformiert sich die Komponente $f_0^{(t)}$ eines irreduziblen sphärischen Tensors bei allen in Abschnitt 8.1. behandelten Symmetrieoperationen stets bis auf ein Vorzeichen in sich selbst, so daß sie bezüglich der oben genannten Punktgruppen bereits eine Basis für eine vollständig reduzierte Darstellung bildet. Die Komponenten $f_q^{(t)}$ und $f_{-q}^{(t)}$ transformieren sich im allgemeinen bis auf Phasenfaktoren ineinander, so daß sie Basen für zweidimensionale Darstellungen bilden. Bezüglich der Gruppen $\mathcal{C}_n$ bilden sie sogar ebenfalls Basen für eindimensionale, also irreduzible Darstellungen. Da jedoch infolge der Symmetrie hinsichtlich der Zeitumkehr[†] bei den Gruppen $\mathcal{C}_n$ zueinander komplex-konjugierte Darstellungen stets zu zweidimensionalen Darstellungen zusammengefaßt werden, brauchen wir diesen Sachverhalt nicht weiter zu beachten. Die Frage nach den Schwingungsauswahlregeln führt also weiter zu dem Problem, ob und wie die zu den Komponentenpaaren $f_q^{(t)}$ und $f_{-q}^{(t)}$ gehörigen zweidimensionalen Darstellungen der Punktgruppen weiter reduziert werden können.

Das erste Teilproblem läßt mit Hilfe des folgenden allgemeinen Theorems (siehe PETRASCHEN /54/ Gl. (3.88) und Aufg 3.6.) beantworten:

Eine Darstellung einer Gruppe ist genau dann irreduzibel, wenn die Beziehung

$$\frac{1}{g} \sum_{\mathcal{R}} |\chi(\mathcal{R})|^2 = 1 \quad (8.18)$$

[†]) Siehe hierzu z.B. TINKHAM /53/ Sec. 5-16

Tab.2. Die Symmetrieeoperationen der axialen Punktgruppen

Gruppe	Symmetrieeoperationen
C_n	n Drehungen $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$
C_{2n}	2n Drehspiegelungen $S_{2n}, S_{2n}^2, \dots, S_{2n}^{2n} = E$
C_{nh}	n Drehungen $C_n^p, p=1 \dots n$ n Drehspiegelungen $\sigma_h C_n^p$, wobei $\sigma_h C_n^n = \sigma_h$
C_{nv}	n Drehungen $C_n^p, p=1 \dots n$ n Spiegelungen $\sigma_v \left(\frac{\pi p}{n} \right)$
D_n	n Drehungen $C_n^p, p=1 \dots n$ n Drehungen $C_2^\perp \left(\frac{\pi p}{n} \right)$
D_{nh}	n Drehungen $C_n^p, p=1 \dots n$ n Drehungen $C_2^\perp \left(\frac{\pi p}{n} \right)$ n Drehspiegelungen $\sigma_h C_n^p$ n Spiegelungen $\sigma_h C_2^\perp \left(\frac{\pi p}{n} \right) = \sigma_v \left(\frac{\pi p}{n} + \frac{\pi}{2} \right)$
D_{nd}	n Drehungen $C_n^p, p=1 \dots n$ n Drehungen $C_2^\perp \left(\frac{\pi p}{n} \right)$ n Spiegelungen $\sigma_v \left(\frac{(2p+1)\pi}{2n} \right) = \sigma_d$ n Drehspiegelungen $\sigma_d C_2^\perp = S_{2n}^{2p-1}$

erfüllt ist. Hier ist g die Ordnung der Gruppe, R sind die Elemente der Gruppe und $\chi(R)$ die Charaktere der zu den einzelnen Elementen gehörigen Darstellungsmatrizen.

Um Gl. (8.18) berechnen zu können, wurde in Tab. 2 eine Liste der zu den einzelnen axialen Punktgruppen

gehörigen Elemente zusammengestellt.⁺) Die Drehungen und Drehspiegelungen der Gruppen $\mathcal{D}_{nd}$ in Tab. 2 können zusammengefaßt werden, so daß wir die in Tab. 3 angegebene Änderung treffen können.

Tab. 3 Symmetrieeoperationen der Gruppen $\mathcal{D}_{nd}$

$\mathcal{D}_{nd}$	$2n$ Drehspiegelungen	$\hat{C}_{2n}^p, p=1, \dots, 2n,$
	n Drehungen	$\hat{C}_2^{\frac{p}{n}} \left(\frac{\pi p}{n} \right),$
	n Spiegelungen	$\hat{\sigma}_v \left(\frac{(2p+1)\pi}{2n} \right).$

Wie man den Tab. 2 und 3 entnimmt, sind in jeder Gruppe gleichartige Elemente stets n -fach bzw. $2n$ -fach vorhanden. Zur Berechnung der Gl. (8.18) gehen wir daher schrittweise vor, indem wir die Summation zunächst über gleichartige Elemente erstrecken. Wir beginnen mit den reinen Drehungen. Bei reinen Drehungen $\hat{C}(\gamma)$ gilt nach Tab. 1 für die Charaktere der zu den Komponenten $f_q^{(t)}$ und $f_{-q}^{(t)}$ gehörigen zweidimensionalen Darstellungsmatrizen.

$$\begin{aligned}
 |\chi(\hat{C}(\gamma))|^2 &= (e^{iq\gamma} + e^{-iq\gamma})(e^{-iq\gamma} + e^{iq\gamma}) \\
 &= 2 + e^{i2q\gamma} + e^{-i2q\gamma}.
 \end{aligned} \tag{8.19}$$

Summiert man diesen Ausdruck über alle n Drehungen $\hat{C}_n^p, p=1, \dots, n$ einer Gruppe, so folgt

$$\sum_{p=1}^n |\chi(\hat{C}_n^p)|^2 = 2n \cdot \sum_{p=1}^n e^{i2q\frac{2\pi p}{n}} + \sum_{p=1}^n e^{-i2q\frac{2\pi p}{n}}. \tag{8.20}$$

Zur Durchführung der auf der rechten Seite dieser Gleichung vorkommenden Darstellungen berechnen wir die Tatsache, daß die Größen $e^{\pm i2q\frac{2\pi p}{n}}$ ($p=1, \dots, n$) eindimensionale irreduzible Darstellungen der Gruppe $\mathcal{C}_n$

⁺) Vgl. SCHONLAND /55/ § 2.6.

bilden (siehe Abschn. 8.1.1.). Gleichzeitig ist aber auch die Darstellung $\underbrace{1, \dots, 1}_{n \text{ mal}}$ eine irreduzible (nämlich totalsymmetrische) Darstellung der Gruppe $\mathcal{C}_n$. Schreiben wir daher die genannten Größen in der Form $1 \cdot e^{\pm i 2q \frac{2\pi p}{n}}$ an und wenden das Orthogonalitätstheorem für irreduzible Darstellungen (siehe z.B. TINKHAM /53/ Gl. (3-8)) an, so folgt

$$\sum_{p=1}^n e^{i 2q \frac{2\pi p}{n}} = \begin{cases} 0 & \text{für } (2q \neq 0) \bmod n \\ n & \text{für } (2q = 0) \bmod n \end{cases} \quad (8.21)$$

Setzen wir dies in Gl. (8.20) ein, so erhalten wir

$$\sum_{p=1}^n |\chi(\hat{C}_n^p)|^2 = \begin{cases} 2n & \text{für } (2q \neq 0) \bmod n \\ 4n & \text{für } (2q = 0) \bmod n \end{cases} \quad (8.22)$$

Für die Charaktere der zu den Drehspiegelungen gehörigen zweidimensionalen Darstellungsmatrizen gilt nach Tab. 1 ebenfalls

$$|\chi(\hat{S}(\gamma))|^2 = 2 + e^{2i q \gamma} + e^{-2i q \gamma} \quad (8.23)$$

Die Summation muß sich jedoch hier, wie die Tab. 2 und 3 zeigen, von $p=1$ bis $p=2n$ erstrecken. Wir erhalten daher

$$\sum_{p=1}^{2n} |\chi(\hat{S}(\gamma))|^2 = \begin{cases} 4n & \text{für } (2q \neq 0) \bmod 2n \\ 8n & \text{für } (2q = 0) \bmod 2n \end{cases}$$

Die Operationen $\mathcal{C}_n^p, p=1 \dots n$ liefern nach Tab. 1 genau dasselbe Ergebnis wie die Operationen $\hat{C}_n^p$. Die Charaktere der Darstellungsmatrizen, welche zu den übrigen in den Tab. 2 und 3 vorkommenden Symmetrieeoperationen gehören, verschwinden, wie man Tab. 1 entnimmt.

Damit sind wir in der Lage, den Ausdruck (8.18) für alle axialen Punktgruppen zu berechnen und erhalten das einheitliche Ergebnis

$$\left\| \frac{1}{9} \sum_{\mathbf{R}} |\chi(\mathbf{R})|^2 = \begin{cases} 1 & \text{für } (2q \not\equiv 0) \bmod n_{\max} \\ 2 & \text{für } (2q \equiv 0) \bmod n_{\max} \end{cases} \right. \quad (8.24)$$

Für $n_{\max}$ ist hier das Maximum der Zähligkeiten aller zu einer axialen Gruppe gehörenden Symmetrieachsen einzusetzen. Bei den Gruppen $\mathcal{S}_{2n}$ und $\mathcal{D}_{nd}$ gilt insbesondere $n_{\max} = 2n$. Der Ausdruck (8.24) gilt auch für die Gruppen $\mathcal{C}_s$ bzw. $\mathcal{C}_i$, wenn man $n_{\max} = 2$ bzw. $n_{\max} = 1$ setzt. Gl. (8.24) liefert ein eindeutiges Kriterium dafür, ob die zu den Komponentenpaaren $f_q^{(t)}$ und $f_{-q}^{(t)}$ gehörenden zweidimensionalen Darstellungen reduzierbar sind oder nicht.

Wir wollen nun im nächsten Schritt zeigen, daß die Darstellungen, welche zu den Komponentenpaaren $f_q^{(t)}$, $f_{-q}^{(t)}$ mit $(2q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ gehören stets durch die Transformation (6.18) reduziert werden können. Die Matrix dieser Transformation wollen wir mit

$$V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i & 1 \\ -i & 1 \end{pmatrix} \quad (8.25)$$

bezeichnen, so daß gilt

$$(f_q^{(t)}, f_{-q}^{(t)}) V = (f_{|q|}^{(t)-}, f_{|q|}^{(t)+}) \quad , \quad q \geq 0 \quad (8.26)$$

Die Phase der Transformation V wurde so gewählt, daß sie die Komponenten $f_1^{(1)}$ und $f_{-1}^{(1)}$ eines irreduziblen sphärischen Tensors erster Stufe, die in Gl. (4.9) mit T_1 und T_{-1} bezeichnet wurden, in die kartesischen Komponenten T_x und T_y überführt. Wie bereits in Abschn. 6.3. angedeutet, empfiehlt sich jedoch gegebenenfalls eine andere Phasenwahl.

Wir berechnen nun mit Hilfe der Tab. 1 für die einzelnen Symmetrieeoperationen der axialen Punktgruppen die zu den Komponentenpaaren $f_{\pm q}^{(t)}$ gehörenden Transformationsmatrizen und unterwerfen diese mit Hilfe der Matrix V einer Ähnlichkeitstransformation. Dadurch er-

halten wir

$\hat{C}(\gamma)$:

$$V^{-1} \begin{pmatrix} e^{-iq\gamma} & 0 \\ 0 & e^{iq\gamma} \end{pmatrix} V = \begin{pmatrix} \cos q\gamma & -\sin q\gamma \\ \sin q\gamma & \cos q\gamma \end{pmatrix}, \quad (8.27a)$$

$\sigma_v(\gamma)$:

$$\begin{aligned} & \lambda V^{-1} \begin{pmatrix} 0 & e^{-iq^2\gamma} \\ e^{iq^2\gamma} & 0 \end{pmatrix} V \\ &= \lambda \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos 2q\gamma & \sin 2q\gamma \\ -\sin 2q\gamma & \cos 2q\gamma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.27b)$$

$$= \lambda \begin{pmatrix} \cos q\gamma & -\sin q\gamma \\ \sin q\gamma & \cos q\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos q\gamma & \sin q\gamma \\ -\sin q\gamma & \cos q\gamma \end{pmatrix},$$

$\lambda = (-1)^{q+t}$ für gerade irr. sph. Tensoren,

$\lambda = (-1)^{q+t+1}$ für ungerade irr. sph. Tensoren;

$C_2^\perp(\gamma)$.

$$\begin{aligned} & (-1)^t V^{-1} \begin{pmatrix} 0 & e^{-iq^2\gamma} \\ e^{iq^2\gamma} & 0 \end{pmatrix} V \\ &= (-1)^t \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos 2q\gamma & \sin 2q\gamma \\ -\sin 2q\gamma & \cos 2q\gamma \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.27c)$$

Die Transformationsmatrix zu $\hat{S}(\chi)$ ist bis auf einen Vorzeichenfaktor gleich der zu $\hat{C}(\chi)$. Für die übrigen Symmetrioperationen ergeben sich bis auf einen Vorzeichenfaktor Einheitsmatrizen, sie wurden daher nicht eigens angeschrieben. Wie man den Tab. 2 und 3 entnimmt, ist χ für die Symmetrioperationen der axialen Gruppen stets ein Vielfaches von $\pi/n_{\max}$, für die Operationen $\hat{C}_n^p$ und $\hat{S}_{2n}^p$ sogar ein Vielfaches von $2\pi/n_{\max}$. Daraus folgt, daß die Matrizen (8.27) diagonal werden, wenn q die Bedingung $(2q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ erfüllt. Damit haben wir aber gezeigt, daß die zu den Komponentenpaaren $f_{|q|}^{(t)+}$, $f_{|q|}^{(t)-}$ gehörenden Darstellungen der axialen Punktgruppen für $(2q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ stets diagonal und daher vollständig reduziert sind. Da die besagten Darstellungen nach Gl. (8.24) für $(2q \not\equiv 0) \bmod n_{\max}$ jedoch ohnedies irreduzible Darstellungen der axialen Punktgruppen sind, haben wir damit bewiesen, daß die Größen $f_{|q|}^{(t)+}$, $f_{|q|}^{(t)-}$ allgemein Basen für die irreduziblen Darstellungen der axialen Punktgruppen bilden. Dasselbe gilt, wie man sich leicht überlegt, auch für die Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$. Durch den Grenzübergang $n_{\max} \rightarrow \infty$ läßt sich diese Aussage auch auf die Gruppen $\mathcal{C}_{\infty v}$ und $\mathcal{D}_{\infty h}$ ausdehnen.

Die Bedingung $(2q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ liefert darüberhinaus ein Kriterium dafür, ob die zu den Basissätzen $f_{|q|}^{(t)+}$ bzw. $f_{|q|}^{(t)-}$ gehörenden Darstellungen eindimensional sind. Ist letzteres der Fall, so ist das Transformationsverhalten der Basissätze gegenüber den Symmetrioperationen $\mathcal{C}_v(\chi)$ und $\mathcal{C}_2^{\perp}(\chi)$ nach den Gln. (8.27b und c) durch folgende Ausdrücke gegeben

$$\begin{aligned}\sigma_{\omega}(\gamma) f_{|q|}^{(t)g\pm} &= \pm (-1)^{t+q} \cos 2q\gamma f_{|q|}^{(t)g\pm}, \\ \sigma_{\omega}(\gamma) f_{|q|}^{(t)u\pm} &= \pm (-1)^{t+q+1} \cos 2q\gamma f_{|q|}^{(t)g\pm}, \\ C_2^{\perp}(\gamma) f_{|q|}^{(t)g\pm} &= \pm (-1)^t \cos 2q\gamma f_{|q|}^{(t)g\pm}, \\ C_2^{\perp}(\gamma) f_{|q|}^{(t)u\pm} &= \pm (-1)^t \cos 2q\gamma f_{|q|}^{(t)u\pm},\end{aligned}\tag{8.28}$$

mit $\gamma = p\pi/n_{\max}$, $p = 1, 2, \dots$.

Um die angekündigte Zuordnung der Komponentenpaare $f_{|q|}^{(t)+}$, $f_{|q|}^{(t)-}$ zu den verschiedenen Symmetrierassen der axialen Punktgruppen zu bekommen, ist es nötig, mit Hilfe der Tab. 1 und der Gln. (8.27) und (8.28) die Charaktere der zugehörigen Darstellungsmatrizen zu berechnen. Wie Tab. 4 zeigt und wie aus dem folgenden noch deutlich werden wird, lassen sich diese in allgemeiner Form als Funktionen der Ordnung t des betrachteten irreduziblen sphärischen Tensors und des Komponenten-Index q angeben. Aus Tab. 4 kann man entsprechend den zu Beginn dieses Kapitels gemachten Ausführungen durch Vergleich mit den Charaktertabellen der Punktgruppen für die Matrixelemente irreduzibler sphärischer Tensoren unmittelbar die Auswahlregeln für die Grundschwingungsübergänge hinsichtlich der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_1$ entnehmen. In Verbindung mit Gl. (4.20) folgt daraus, daß sich mit Hilfe von Tab. 4 auch die Auswahlregeln für kartesische Tensoren beliebiger Stufe bezüglich der genannten Punktgruppen ohne Schwierigkeit berechnen lassen. Die Auswahlregeln für Ober- und Kombinationstöne lassen sich auf ähnliche Weise herleiten, es soll jedoch hierauf in einer gesonderten Arbeit eingegangen werden.

Außer mit Tab. 4 läßt sich die Zuordnung der Komponenten $f_q^{(t)\pm}$ ($q \geq 0$) zu den Symmetrierassen der axialen Punktgruppen auch mit Hilfe der Mullikenschen Symbole durchführen.

In der Symbolik von MULLIKEN werden entartete Rassen durch den Buchstaben E_r gekennzeichnet. Der Index r charakterisiert dabei das Transformationsverhalten der zugehörigen Basis bei Drehungen um die z-Achse. Nach Gl. (8.27a) hat die Transformationsmatrix zum Operator $\hat{C}_{n_{\max}}$ die Form

$$\begin{pmatrix} \cos q\gamma & -\sin q\gamma \\ \sin q\gamma & \cos q\gamma \end{pmatrix} \quad (8.29)$$

mit $\gamma = \frac{2\pi}{n_{\max}}$. Diese Matrix ändert sich nicht, wenn man q durch $sn_{\max}+q$ (s ganz) ersetzt. Substituiert man q durch $sn_{\max}-q$, so ändern die außerdiagonalen Glieder ihr Vorzeichen. Dies entspricht einer Ähnlichkeitstransformation der Form

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos q\gamma & -\sin q\gamma \\ \sin q\gamma & \cos q\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.30)$$

wobei Zeilen und Spalten der ursprünglichen Matrix miteinander vertauscht werden. Da sich für die übrigen Symmetrioperationen der axialen Punktgruppen dieselbe Aussage machen läßt, folgt daraus, daß die Darstellungen zu $q = sn_{\max}+r$ ($r=1,2,\dots$) und zu $q = sn_{\max}-r$ zueinander äquivalent sind. Es sind daher nur die Darstellungen zu $q = r$, $1 \leq r < \frac{n_{\max}}{2}$ wirklich voneinander verschieden. Man bezeichnet sie der Reihe nach mit E_r , $r = 1,2,\dots; r < \frac{n_{\max}}{2}$. Zusammenfassend kann man also sagen, die Komponenten $f_{q_1}^{(t)+}$, $f_{q_1}^{(t)-}$ transformieren sich nach der Darstellung E_r , wenn man eine der Bedingungen

$$(|q| \equiv \pm r) \bmod n_{\max} \quad (8.31)$$

erfüllt ist. Es sei zusätzlich vermerkt, daß für die

Tab.4. Die Charaktere der zu den Symmetrieeoperationen der axialen Punktgruppen und der Gruppen $\mathcal{C}_s$ und $\mathcal{C}_i$ gehörigen Transformationsmatrizen zu den Komponenten $f^{(t)g\pm}_q$ bzw. $f^{(t)u\pm}_q$ der irr. sph. Tensoren. Es wurde gesetzt: $N = n_{\max}$, $\chi = \frac{2\pi}{N}$.

	$\hat{1}$	$\mathcal{C}_h$	$\hat{\mathcal{C}}_N^P$	$\hat{\mathcal{S}}_N^P$	$\mathcal{G}(p\frac{\chi}{2})$	$\hat{\mathcal{C}}_2^\perp(p\frac{\chi}{2})$
$(q \equiv 0) \bmod N$ 1)	$f^{(t)g+}_{ q }$	1	$(-1)^q$	1	$(-1)^{t+q}$	$(-1)^t$
	$f^{(t)g-}_{ q }$	1	$(-1)^q$	$(-1)^{pq}$	$(-1)^{t+q+1}$	$(-1)^{t+1}$
	$f^{(t)u+}_{ q }$	-1	$(-1)^{q+1}$	$(-1)^{p(q+1)}$	$(-1)^{t+q+1}$	$(-1)^t$
	$f^{(t)u-}_{ q }$	-1	$(-1)^{q+1}$	$(-1)^{p(q+1)}$	$(-1)^{t+q}$	$(-1)^{t+1}$
	$f^{(t)g+}_{ q }$	1	$(-1)^q$	$(-1)^{pq+1}$	$(-1)^{t+q+p}$	$(-1)^{t+p}$
$(q \equiv \frac{N}{2}) \bmod N$	$f^{(t)g-}_{ q }$	1	$(-1)^q$	$(-1)^{p(q+1)}$	$(-1)^{t+q+p+1}$	$(-1)^{t+p+1}$
	$f^{(t)u+}_{ q }$	-1	$(-1)^{q+1}$	$(-1)^{pq}$	$(-1)^{t+q+p+1}$	$(-1)^{t+p}$
	$f^{(t)u-}_{ q }$	-1	$(-1)^{q+1}$	$(-1)^{pq}$	$(-1)^{t+q+p}$	$(-1)^{t+p+1}$

1) Bei den Gruppen $\mathcal{C}_{\infty v}$ und $\mathcal{D}_{\infty h}$ ist hier $q=0$ einzusetzen.

Tab.4 Forts.		$\hat{t}$	σ_h	$\hat{C}_N^P$	$\hat{S}_N^P$	$\sigma(p\frac{x}{2})$	$\hat{C}_2^+(p\frac{x}{2})$
	2)	$(f_q^{(t)g}, f_q^{(t)g})$	$2(-1)^q$	$2\cos(rp\chi)$	$(-1)^{pq} 2\cos(rp\chi)$	0	0
		$(f_q^{(t)u}, f_q^{(t)u})$	-2	$2\cos(rp\chi)$	$(-1)^{p(q+1)} 2\cos(rp\chi)$	0	0
$(q \equiv \pm r) \bmod N$ $r=1, 2, \dots, r < \frac{N}{2}$	3)	$f_q^{(t)g}$	1	$e^{irp\chi}$	$(-1)^{pq} e^{irp\chi}$	/	/
		$f_{-q}^{(t)g}$	1	$e^{-irp\chi}$	$(-1)^{pq} e^{-irp\chi}$		
		$f_q^{(t)u}$	-1	$e^{irp\chi}$	$(-1)^{p(q+1)} e^{irp\chi}$		
		$f_{-q}^{(t)u}$	-1	$e^{-irp\chi}$	$(-1)^{p(q+1)} e^{-irp\chi}$		

2) Gültig für die Gruppen mit $\sigma_{v(d)}$ - Ebenen bzw. C_2^+ - Achsen,

3) Gültig für die Gruppen $\mathcal{C}_n$ und $\mathcal{J}_{2n}$.

entarteten Rassen auch die Komponentenpaare $f_q^{(t)}$, $f_{-q}^{(t)}$ eine Basis bilden.

Wie bereits erwähnt, gehören die Komponenten $f_{|q|}^{(t)\pm}$ mit $(2q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ zu den eindimensionalen Rassen. Sie lassen sich mit Hilfe der Mullikenschen Symbole A und B klassifizieren. Jedoch muß man hierbei zwischen den Gruppen mit einer Drehspiegelungsachse, also den Gruppen $\mathcal{J}_{2n}$ und $\mathcal{D}_{nd}$ und den übrigen Punktgruppen unterscheiden. Für die letzteren gehören die Komponenten mit $(q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ zu den A-Rassen, und, falls $n_{\max}$ gerade, die Komponenten mit $(q \equiv \frac{n_{\max}}{2}) \bmod n_{\max}$ zu den B-Rassen. Für die Gruppen $\mathcal{J}_{2n}$ und $\mathcal{D}_{nd}$ mit geradem n gilt das umgekehrte. Bei den Gruppen $\mathcal{J}_{2n}$ und $\mathcal{D}_{nd}$ mit ungeradem n werden nach Mulliken alle eindimensionalen Rassen mit A bezeichnet. Eine zusätzliche Ausnahme bildet die Gruppe $\mathcal{D}_2 = \mathcal{V}$. Hier werden in der Mullikenschen Symbolik alle nicht-totalsymmetrischen Rassen mit dem Buchstaben B bezeichnet. Es gehören also hier nur die Komponenten $f_{|q|}^{(t)+}$ mit $(q \equiv 0) \bmod 2$ zur A-Rasse.

Wie man aus diesen Betrachtungen sieht, lassen sich die Komponenten $f_{|q|}^{(t)\pm}$ mit Hilfe der drei Bedingungen $(2q \not\equiv 0) \bmod n_{\max}$, $(q \equiv 0) \bmod n_{\max}$ und $(q \equiv \frac{n_{\max}}{2}) \bmod n_{\max}$ klassifizieren und den Mullikenschen Symbolen A, B und E_r zuordnen. Die Ergebnisse dieser Zuordnung, die, wie aus dem oben Gesagten folgt, nicht für alle axialen Gruppen in einheitlicher Weise durchgeführt werden kann, sind mit Ausnahme der Gruppe $\mathcal{D}_2 = \mathcal{V}$ in Tab. 5 zusammengefaßt. Es wäre vielleicht sinnvoll, die Mullikenschen Symbole so umzudefinieren, daß die Zuordnung einheitlich wird.

Tab. 5 Der Zusammenhang zwischen dem irreduziblen sphärischen Tensor-Index q und den Mulliken'schen Symbolen A , B und E_r . Es gilt $N = n_{\max}$.

Gruppe	q	Rasse
alle axialen Punktgruppen	$(2q \not\equiv 0) \bmod N_{\max}$	E_r mit $(\pm r \equiv q) \bmod N$
Axiale Gruppen außer $\mathcal{I}_{2n}, \mathcal{D}_{nd}$	$(q \equiv 0) \bmod N$	A
	$(q \equiv N/2) \bmod N$	B
$\mathcal{I}_{2n}, \mathcal{D}_{nd}$ gerades n	$(q \equiv 0) \bmod N$	B
	$(q \equiv N/2) \bmod N$	A
$\mathcal{I}_{2n}, \mathcal{D}_{nd}$ ungerades n	$(2q \equiv 0) \bmod N$	A

Bezüglich der Inversion stimmt die Symbolik von Mulliken mit der hier gewählten Symbolik überein. Es gehören die geraden irreduziblen sphärischen Tensoren zu den Γ_g -Rassen, während die ungeraden zu den Γ_u -Rassen gehören. Wie man sieht, schließen sich in dieser Hinsicht Raman- und Hyper-Ramanspektren bzw. IR-Spektren gegenseitig aus. Der Hyper-Ramaneffekt wird aus diesem Grund zu einer wesentlichen Ergänzung des Raman-effekts.

Zuletzt wollen wir noch auf das Symmetrieverhalten gegenüber einer σ_h -Ebene eingehen. Nach Mulliken werden Rassen, die gegenüber einer σ_h -Spiegelung symmetrisch sind, mit Γ' , solche die antisymmetrisch sind, mit Γ'' bezeichnet. Da nach Tab. 1 ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Index q einer irreduziblen

sphärischen Tensorkomponente, ihrem Symmetrieverhalten gegenüber einer Inversion und ihrem Symmetrieverhalten gegenüber einer σ_h -Ebene besteht, können wir folgende Tabelle aufstellen.

Tab. 6 Der Zusammenhang zwischen dem irreduzibel-sphärischen Tensor-Index q und dem Symmetrieverhalten einer Rasse gegenüber einer Spiegelung σ_h .

	q	Rasse
$f_q^{(t)g}$	gerade	Γ'
	ungerade	Γ''
$f_q^{(t)u}$	gerade	Γ''
	ungerade	Γ'

Zum Schluß dieses Abschnitts wollen wir uns noch mit der Frage beschäftigen, ob es zu jeder irreduziblen Darstellung einer axialen Punktgruppe irreduzible sphärische Tensorkomponenten $f_{q|}^{(t)\pm}$ gibt, die sich nach dieser Darstellung transformieren. Dazu bedenken wir, daß die axialen Punktgruppen Untergruppen der Drehspiegelungsgruppe sind, und die Darstellungen $D^{(t)g}$ und $D^{(t)u}$ der Drehspiegelungsgruppe bei Benutzung der Komponenten $f_{q|}^{(t)g\pm}$ bzw. $f_{q|}^{(t)u\pm}$ bezüglich der axialen Gruppen vollständig reduziert sind. Würde es nun eine Darstellung der axialen Gruppen geben, zu der sich unter den Breiten $f_{q|}^{(t)g\pm}$ bzw. $f_{q|}^{(t)u\pm}$ keine Basis findet, so müßte es auch eine Darstellung der Drehspiegelungsgruppe mit dieser Eigenschaft geben. Dies ist jedoch nicht der Fall; - die Darstellungen mit halbzahligem t können wir aus unserer Betrachtung ausschließen, da sie keine irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen liefern. Wir können daher die oben gestellte Frage positiv beantworten. Daraus folgt, daß die Tab. 4 gleichzeitig eine Charaktertabelle aller möglichen Darstellungen aller axialen Punktgruppen ist.

8.3. Die Auswahlregeln für die Grundswingungsübergänge bezüglich der kubischen Punktgruppen

Die Zerlegung der irreduziblen sphärischen Tensoren in irreduzible Sätze bezüglich der kubischen Gruppen läßt sich nicht in so einfacher Weise durchführen, wie dies bei den axialen Gruppen möglich war. Wir wollen mit der Tetraedergruppe $\mathcal{T}$ beginnen. Sie enthält nur Drehungen und ist somit Untergruppe der dreidimensionalen Drehgruppe. Für die Gruppe $\mathcal{T}$ läßt sich mit Hilfe der bekannten Beziehung (siehe z.B. WILSON /41/ Sec. 5-9, Gl. (3))

$$n^{(\Gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{\mathcal{R}} \chi^{(\Gamma)}(\mathcal{R})^* \chi(\mathcal{R}) \quad (8.32)$$

eine allgemeine Tabelle aufstellen, wie oft eine Rasse Γ der Gruppe $\mathcal{T}$ in einer irreduziblen Darstellung $D^{(t)}$ der Drehgruppe vorkommt. In Gl. (8.32) bedeutet g die Ordnung der untersuchten Gruppe, $\mathcal{R}$ steht für die einzelnen Elemente, $\chi(\mathcal{R})$ symbolisiert die Charaktere der zu reduzierenden Darstellung und $\chi^{(\Gamma)}(\mathcal{R})$ die Charaktere der Betrachteten Rasse Γ . $n^{(\Gamma)}$ gibt an, wie oft die Rasse Γ in der zu reduzierenden Darstellung enthalten ist. Die gesuchte Tabelle wurde von WILSON /56/ errechnet, allerdings um die Symmetrieeigenschaften der Rotationseigenfunktion hinsichtlich den Operationen der Tetraedergruppe zu untersuchen. Da sich jedoch die irreduziblen sphärischen Tensoren und die Rotationseigenfunktionen gegenüber Drehungen gleich verhalten, können wir die Wilsonschen Ergebnisse übernehmen. Sie sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Symbole A, E und F in Tab. 7 bezeichnen die irreduziblen Darstellungen der Tetraedergruppe. Sie haben die Dimensionen eins, zwei und drei.

Tab. 7 Schema zur Berechnung der Anzahl der Rassen A, E und F der Gruppe $\mathcal{T}$, die in einer irreduziblen Darstellung $D^{(t)}$ ($t = 0, 1, 2, \dots$) der Drehgruppe enthalten sind.

$p = 0, 1, 2, 3, \dots$			
$t \backslash \Gamma$	A	E	F
$6p$	$p + 1$	p	$3p$
$6p + 1$	p	p	$3p + 1$
$6p + 2$	p	$p + 1$	$3p + 1$
$6p + 3$	$p + 1$	p	$3p + 2$
$6p + 4$	$p + 1$	$p + 1$	$3p + 2$
$6p + 5$	p	$p + 1$	$3p + 3$

Darüber hinaus lassen sich mit Hilfe der bei McWEENY /50/ App. 1, Table A 1.1 angegebenen Tabelle der kubischen Kugelfunktionen die Komponenten der irreduziblen sphärischen Tensoren der Ordnungen null bis drei, die wir später besonders benötigen werden, explizit in irreduzible Basissätze bezüglich der Tetraedergruppe umrechnen. Das Ergebnis wurde in Tab. 8 zusammengefaßt. Bei Benutzung dieser Tabelle ist zu berücksichtigen, daß die Lage des Achsenkreuzes so gewählt wurde, daß die Koordinatenachsen parallel den Kanten des Würfels verlaufen, der dem Tetraeder umbeschrieben werden kann (siehe z.B. TINKHAM /53/ Fig. 4-4.). Um zwischen den in Tab. 8 angegebenen Basissätzen und den kartesischen Komponenten $T_{k_1 \dots k_n}$ der betrachteten Tensorgröße einen reellen Zusammenhang herzustellen, ist es gegebenenfalls zweckmäßig, die einzelnen Komponenten dieser Basissätze noch mit Phasenfaktoren zu multiplizieren. Die in Tab. 8 angegebenen Basissätze errechnen sich aus den irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten der betreffenden Ordnung

Tab.8. Basissätze für die irr. Darstellungen der Tetraedergruppe $\mathcal{T}$, gebildet aus den Komponenten der irr. sph. Tensoren $f_q^{(t)}$, $t = 0, 1, 2, 3$.

t	Rasse	Basissatz
0	A	$f_0^{(0)}$
1	F	$f_0^{(1)}$
		$f_1^{(1)+}$
		$f_1^{(1)-}$
2	E	$f_0^{(2)}$
		$f_2^{(2)+}$
	F	$f_2^{(2)-}$
		$f_1^{(2)+}$
		$f_1^{(2)-}$
		$f_2^{(2)'} -$
3	F	$f_0^{(3)}$
		$1/4 (\sqrt{5} f_1^{(3)-} - \sqrt{10} f_3^{(3)-})$
		$1/4 (\sqrt{5} f_1^{(3)+} + \sqrt{10} f_3^{(3)+})$
		$f_3^{(3)'} +$
	F	$1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)-} - \sqrt{5} f_3^{(3)'} -)$
		$1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)'} + - \sqrt{5} f_3^{(3)'} +)$
		$1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)'} - + \sqrt{5} f_3^{(3)'} +)$

mit Hilfe einer unitären Transformation. Zur Berechnung der Linienstärken (Abschnitt 6.3.) braucht man diese Transformation daher nur zu invertieren.

Die in der Natur vorkommenden Moleküle besitzen jedoch im allgemeinen nicht die Symmetrie der Gruppe $\bar{T}$, sondern diejenige der Gruppe T_d . Die Gruppe T_d ist die Symmetriegruppe eines regulären Tetraeders und besitzt gegenüber der Gruppe $\bar{T}$ noch sechs Spiegelebenen zusätzlich. Infolge der Spiegelebenen zerfallen die Rassen A und F der Tetraedergruppe in die Rassen A_1 , A_2 und F_1 , F_2 . Aus demselben Grund ist die Gruppe T_d Untergruppe der Drehspiegelungsgruppe. Daraus folgt, daß die Basissätze in Tab. 8, je nachdem sie aus geraden oder ungeraden irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten gebildet werden, den Rassen A_1 bzw. A_2 und F_1 bzw. F_2 zuzurechnen sind. Um diesen Zusammenhang zu ermitteln, greifen wir aus den sechs (gleichwertigen) Spiegelebenen, die alle dieselben Charaktere besitzen, eine bestimmte heraus; und zwar diejenige, welche die z-Achse enthält und mit der x-Achse einen Winkel von 45 Grad bildet. Dieser Spiegelebene entspricht der Operation $\sigma_v(\pi/4)$. Wenden wir sie auf die Komponenten $f_{|q|}^{(t)g\pm}$ bzw. $f_{|q|}^{(t)u\pm}$ an, so folgt für $|q| = 0,2$ aus Gl. (8.28)

$$\begin{aligned} \sigma_v\left(\frac{\pi}{4}\right) f_{|q|}^{(t)g\pm} &= \pm (-1)^t \cos |q| \frac{\pi}{2} f_{|q|}^{(t)g\pm} \\ \sigma_v\left(\frac{\pi}{4}\right) f_{|q|}^{(t)u\pm} &= \mp (-1)^t \cos |q| \frac{\pi}{2} f_{|q|}^{(t)u\pm} \end{aligned} \quad (8.33a)$$

Für $|q| = 1,3$ folgt aus Gl. (8.27b)

$$\begin{aligned} \sigma_v\left(\frac{\pi}{4}\right) f_{|q|}^{(t)g\pm} &= + (-1)^{q+t} \sin |q| \frac{\pi}{2} f_{|q|}^{(t)g\mp} \\ \sigma_v\left(\frac{\pi}{4}\right) f_{|q|}^{(t)u\pm} &= - (-1)^{q+t+1} \sin |q| \frac{\pi}{2} f_{|q|}^{(t)u\mp} \end{aligned} \quad (8.33b)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen können wir für die in Tab. 8 angegebenen Basissätze die Charaktere bezüglich der Operation $\sigma_v(\pi/4)$ berechnen. Vergleichen wir diese mit der

Tab.9. Basissätze für die irr. Darstellungen der Tetraedergruppe $\mathcal{T}_d$, gebildet aus den Komponenten der irr. sph. Tensoren $f_{lq}^{(t)g\pm}$ bzw. $f_{lq}^{(t)u\pm}$, $t = 0,1,2,3$.

t	Parität	Klasse	Basissatz
0	g	A_1	$f_0^{(0)g}$
0	u	A_2	$f_0^{(0)u}$
1	g	F_1	$f_0^{(1)g}, f_1^{(1)g+}, f_1^{(1)g-}$
1	.	F_2	$f_0^{(1)u}, f_1^{(1)u+}, f_1^{(1)u-}$
2	u	F_1	$f_0^{(2)u-}, f_1^{(2)u+}, f_1^{(2)u-}$
2	g	F_2	$f_0^{(2)g-}, f_1^{(2)g+}, f_1^{(2)g-}$
3	u	A_1	$f_2^{(3)u-}$
3	g	A_2	$f_2^{(3)g-}$
3	g	F_1	$f_0^{(3)g}, 1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)g-} - \sqrt{10} f_3^{(3)g-}),$ $1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)g+} + \sqrt{10} f_3^{(3)g+})$
3	u	F_1	$f_0^{(3)u}, 1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)u-} - \sqrt{10} f_3^{(3)u-}),$ $1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)u+} + \sqrt{10} f_3^{(3)u+})$
3	g	F_2	$f_0^{(3)g+}, 1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)g-} - \sqrt{6} f_3^{(3)g-}),$ $1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)g+} - \sqrt{6} f_3^{(3)g+})$
3	.	F_2	$f_0^{(3)u+}, 1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)u-} + \sqrt{6} f_3^{(3)u-}),$ $1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)u+} - \sqrt{6} f_3^{(3)u+})$

Charaktertabelle der Gruppe $\mathcal{T}_d$, so erhalten wir die gesuchte Klassifizierung der Basissätze. Das Ergebnis findet sich in Tab. 9

Tab.9. Basissätze für die irr. Darstellungen der Tetraedergruppe T_d , gebildet aus den Komponenten der irr. sph. Tensoren $f_{|q|}^{(t)g\pm}$ bzw. $f_{|q|}^{(t)u\pm}$, $t = 0, 1, 2, 3$.

t	Parität	Klasse	Basissatz
0	g	A_1	$f_0^{(0)g}$
0	u	A_2	$f_0^{(0)u}$
1	g	F_1	$f_0^{(1)g-}, f_1^{(1)g+}, f_1^{(1)g-}$
1		F_2	$f_0^{(1)u-}, f_1^{(1)u+}, f_1^{(1)u-}$
2	u	F_1	$f_1^{(2)u-}, f_1^{(2)u+}, f_1^{(2)u-}$
2	g	F_2	$f_1^{(2)g-}, f_1^{(2)g+}, f_1^{(2)g-}$
3	u	A_1	$f_2^{(3)u-}$
3	g	A_2	$f_2^{(3)g-}$
3	g	F_1	$f_0^{(3)g-}, 1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)g-} - \sqrt{10} f_3^{(3)g-}),$ $1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)g+} + \sqrt{10} f_3^{(3)g+})$
3	u	F_1	$f_0^{(3)u-}, 1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)u-} - \sqrt{10} f_3^{(3)u-}),$ $1/4 (\sqrt{6} f_1^{(3)u+} + \sqrt{10} f_3^{(3)u+})$
3	g	F_2	$f_2^{(3)g+}, 1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)g-} - \sqrt{6} f_3^{(3)g-}),$ $1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)g+} - \sqrt{6} f_3^{(3)g+})$
3	u	F_2	$f_2^{(3)u+}, 1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)u-} + \sqrt{6} f_3^{(3)u-}),$ $1/4 (\sqrt{10} f_1^{(3)u+} - \sqrt{6} f_3^{(3)u+})$

Charaktertabelle der Gruppe $\mathcal{T}_d$, so erhalten wir die gesuchte Klassifizierung der Basissätze. Das Ergebnis findet sich in Tab. 9

9. Summenregeln

Unter der Gesamtintensität einer Schwingungsbande versteht man den Ausdruck, den man erhält, wenn man die Übergänge, die zur betrachteten Bande beitragen, über sämtliche Rotationsquantenzahlen des Ausgangs- und Endzustands summiert. Um hierüber eine Aussage machen zu können, summieren wir zuerst die einzelnen Linienstärken bei festgehaltenem Ausgangszustand über alle Rotationsquantenzahlen $R' \equiv J'n'$ des Endzustands. Wir führen die Rechnung nur für den Fall $\tau = \tau'$ durch und lassen den Index τ zur Vereinfachung der Schreibweise weg. Der Fall $\tau \neq \tau'$ kann völlig analog behandelt werden. Unter Benutzung von Gl. (6.2) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \sum_{R'} (L^{(t)})_{V, R'}^{\vee R} &= \sum_{R'} \sum_{qmm'} |(f_q^{(t)})_{V, J'n'm'}^{\vee J'n'm}|^2 \\
 &= \sum_{R'} \sum_{qmm'} \left| \sum_{\bar{q}} (D_{\bar{q}q}^{(t)})_{R'm} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee} \right|^2 \\
 &= \sum_{R'} \sum_{qmm'} \sum_{\bar{q}\bar{q}'} (D_{\bar{q}'q}^{(t)})_{R'm} (D_{\bar{q}q}^{(t)*})_{R'm'} (f_{\bar{q}'}^{(t)})_{V'}^{\vee} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee *} \\
 &= \sum_{R'} \sum_{qmm'} \sum_{\bar{q}\bar{q}'} (D_{\bar{q}'q}^{(t)})_{R'm} (D_{\bar{q}q}^{(t)*})_{R'm'} (f_{\bar{q}'}^{(t)})_{V'}^{\vee} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee *} \\
 &= \sum_{q\bar{q}\bar{q}'m} (D_{\bar{q}'q}^{(t)})_{R'm} (D_{\bar{q}q}^{(t)*})_{R'm} (f_{\bar{q}'}^{(t)})_{V'}^{\vee} (f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee *} \\
 &= \sum_{m\bar{q}} |(f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee}|^2 \\
 &= (2J+1) \sum_{\bar{q}} |(f_{\bar{q}}^{(t)})_{V'}^{\vee}|^2.
 \end{aligned}
 \tag{9.1}$$

Hier wurde unter anderem die Unitarität der Matrizen für endliche Drehungen benutzt. Der Faktor $2J + 1$ rührt von der magnetischen Entartung $2J + 1$ des Ausgangszustands her. Dividieren wir Gl. (9.1) durch $2J + 1$, was damit gleichbedeutend ist, daß wir nach dem ersten Gleichheitszeichen die Summation über m weglassen, so kommt auf der rechten Seite der Gl. (9.1) ein Ausdruck zu stehen, der von den Rotationsquantenzahlen völlig unabhängig ist. Er ist gleich der Summe der Betragsquadrate der Matrixelemente der molekülfesten Komponenten der betrachteten Tensorgröße. Für $\tau \neq \tau'$ erhalten wir ein ähnliches Ergebnis. Wir brauchen nur die Betragsquadrate der molekülfesten Tensorkomponenten durch die Größen

$$\frac{1}{2} \left\{ (f_q^{(t;\tau)})_{V'}^V (f_q^{(t;\tau')})_{V'}^V + \text{cc} \right\}$$

zu ersetzen.

Nun lassen sich andererseits nach Abschn. 5.2. der Absorptionskoeffizient bzw. die Streuintensitäten bis auf einen Faktor, der die Frequenzabhängigkeit und die statistischen Gewichte enthält, als Linearkombinationen der Linienstärken darstellen, wobei ebenfalls eine Division durch die magnetische Entartung $2J + 1$ des Ausgangszustands durchzuführen ist (siehe Kap. 2 und 3). Wir können daher folgern, daß die Summe der Intensitäten aller Übergänge von einem bestimmten Ausgangszustand, beschrieben durch die Rotationsquantenzahlen J, n, m , nach allen möglichen Endzuständen J', n', m' ebenfalls von den Rotationsquantenzahlen unabhängig ist. Die Summation über sämtliche Rotationsübergänge einer Schwingungsbande, m.a.W. die Berechnung der Gesamtintensität einer Bande, besteht daher bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit nur darin, daß man eine Linearkombination von Ausdrücken der Art

$$\frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \left\{ (f_{\bar{q}}^{(t;\tau)})_{\vee}, (f_{\bar{q}}^{(t;\tau')})_{\vee}^* + cc \right\} \quad (9.2)$$

mit den statistischen Gewichten der verschiedenen Ausgangszustände versteht und über die letzteren summiert. Die Summation über die statistischen Gewichte ergibt jedoch die Zustandssumme Z , welche in den Gln. (3.111) und (3.153a) im Nenner vorkommt und daher weggekürzt werden kann. Man kann daher sagen, daß die Gesamtintensität einer Schwingungsbande proportional einer Linearkombination von Ausdrücken der Art (9.2) ist.

Auf den Zusammenhang zwischen der Summation über die Rotationsniveaus und einer Mittelung über die räumliche Orientierung der Moleküle werden wir im Anhang eingehen.

10. Die Rotationsstruktur von Infrarotbanden

Wie in Kap. 2 beschrieben, wird die Absorptionswahrscheinlichkeit durch die Matrixelemente des elektrischen Dipolmoments bestimmt. Die irreduziblen sphärischen Komponenten des Dipolmoments berechnen sich nach Gl. (4.9). Sie bilden einen irreduziblen sphärischen Tensor erster Ordnung (Stufe). Es gilt die Normierungsbedingung

$$\sum_q |f_q^{(1)}|^2 = \sum_j |\mu_j|^2 \quad (10.1)$$

Um den Absorptionskoeffizienten für eine bestimmte Einstrahlrichtung und eine bestimmte Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts zu berechnen, müssen wir die Betragsquadrate der Matrixelemente der raumfesten Komponenten des Dipolmoments über die magnetischen Quantenzahlen m und m' summieren. Wir haben m.a.W. die Ausdrücke

$$\sum_{m m'} |(\mu_j)_{v' j' n' m'}^{v j n m}|^2 \quad (10.2)$$

zu berechnen und in Gl. (2.12) einzusetzen. Der Index j bezieht sich auf die Koordinatenachsen des raumfesten Systems. Die Ausdrücke (10.2) müssen, da sie, wie in Kap. 3 gezeigt wurde, nicht von einer Vertauschung der raumfesten Koordinatenachsen abhängen können, gegen eine Änderung des Index j invariant sein. Die Berechnung des Ausdrucks (10.2) erfolgt nach Gl. (5.8). Das Ergebnis ist, da das Dipolmoment äquivalent einem irreduziblen Tensor erster Ordnung ist, einfach proportional einer Linienstärke erster Ordnung

$$\sum_{m m'} |(\mu_j)_{v' j' n' m'}^{v j n m}|^2 = \frac{1}{3} (L^{(1)})_{v' j' n'}^{v j n}. \quad (10.3)$$

Für einen symmetrischen Kreisel gilt nach Kap. 6 weiter

$$(L^{(1)})_{v', j', k'}^{v, j, k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix}^2 |(f_{\bar{q}}^{(1)})_{v'}^v|^2 \quad (10.4a)$$

bzw. bei Verwendung der Komponenten $f_{|\bar{q}|}^{(1)\pm}$

$$(L^{(1)})_{v', j', k'}^{v, j, k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix}^2 \quad (10.4b)$$

$$\frac{1}{2} [|(f_{|\bar{q}|}^{(1)+})_{v'}^v|^2 + |(f_{|\bar{q}|}^{(1)-})_{v'}^v|^2 \pm 2 \operatorname{Im} \{ (f_{|\bar{q}|}^{(1)-})_{v'}^v (f_{|\bar{q}|}^{(1)+})_{v'}^v \}] .$$

Hier steht, wählt man die Phase entsprechend Gl. (6.18) das "+"-Zeichen, wenn $\bar{q} \gg 0$, das "-"-Zeichen, wenn $\bar{q} < 0$ ist. Sind die Matrixelemente der molekülfesten kartesischen Komponenten des elektrischen Dipolmoments reell, was meist der Fall ist, so verschwindet der Term $\operatorname{Im} \{ \dots \}$.

Die Linienstärken für einen asymmetrischen Kreisel können nach Gl. (6.17) als Linearkombinationen der Ausdrücke (10.4a bzw. b) dargestellt werden.

Beim symmetrischen Kreisel werden in der Literatur Banden mit $\bar{q} = 0$ als Parallel-Banden bezeichnet; denn es ist nur das Matrixelement der zur Figurenachse parallelen Komponente des Dipolmoments von null verschieden. Analog hierzu werden Banden mit $\bar{q} = \pm 1$ als Senkrecht-Banden bezeichnet. Wie man aus Gl. (10.4) sieht, unterscheiden sich Parallel- und Senkrecht-Banden in den Auswahlregeln für die Quantenzahl k . Für Parallel-Banden gilt

$$\Delta k = 0 \quad , \quad (10.5a)$$

für Senkrecht-Banden dagegen

$$\Delta k = \pm 1 \quad . \quad (10.5b)$$

Für die Rotationsquantenzahl J gilt nach Gl. (7.2) allgemein die Auswahlregel

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J + J' \geq 1 \quad (10.6)$$

Für $k = k' = 0$, also z.B. für Parallel-Banden linearer Moleküle besteht nach Gl. (7.4) die zusätzliche Einschränkung

$$k = k' = 0 \Rightarrow \Delta J = \pm 1 . \quad (10.7)$$

11. Die Rotationsstruktur von Ramanbanden

11.1. Die Zerlegung des Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe

Wie man den Ausführungen des Kapitels 3 entnimmt, wird die Ramanstreuung durch einen kartesischen Tensor zweiter Stufe, den sog. Polarisierbarkeitstensor, beschrieben. Die Zerlegung eines solchen Tensors in irreduzible sphärische Tensoren erfolgt nach Gl. (4.14). Die Koeffizienten der Transformation (4.14), bei deren Berechnung die Beziehungen (4.26) und (4.27) von Nutzen sind, sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Wie bereits in Kap. 4 gezeigt wurde, ergeben sich bei der Zerlegung des Polarisierbarkeitstensors drei verschiedene irreduzible sphärische Tensoren der Ordnungen (Stufen) null, eins und zwei. Nach Gl. (4.27) unterscheiden sich diese drei Tensoren hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber einer Vertauschung der kartesischen Indizes des Polarisierbarkeitstensors. Und zwar sind die irreduziblen sphärischen Tensoren der Ordnungen null und zwei invariant gegenüber einer derartigen Operation, während der Tensor der Ordnung eins sein Vorzeichen ändert. Die Transformation (4.14) vereinfacht sich daher wesentlich, wenn wir bereits den kartesischen Tensor α_{ij} in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegen, indem wir setzen

$$\begin{aligned}\alpha_{ij}^S &= \frac{1}{2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ji}), \\ \alpha_{ij}^A &= \frac{1}{2} (\alpha_{ij} - \alpha_{ji}), \\ \alpha_{ij} &= \alpha_{ij}^S + \alpha_{ij}^A.\end{aligned}\tag{11.1}$$

Wie in Abschn. 4.2. ausgeführt wurde, läßt sich die Zerlegung eines kartesischen Tensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe neben der Drehimpuls-Methode auch noch mittels eines kartesischen Verfahrens durchführen. Dieses Verfahren wurde bereits

Tab.10. Die Transformationsmatrix zur Umrechnung der kartesischen Komponenten α_{ij} des Polarisierbarkeits-tensors in die irr. sph. Komponenten $f_q^{(t)}$.

$\alpha_{ij} \backslash f_q^{(t)}$	xx	xy	xz	yx	yy	yz	zx	zy	zz
$f_0^{(0)}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
$f_0^{(1)}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$f_1^{(1)}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$	0
$f_{-1}^{(1)}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0
$f_0^{(2)}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{6}}$
$f_1^{(2)}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0
$f_{-1}^{(2)}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0
$f_2^{(2)}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$	0	$-\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0
$f_{-2}^{(2)}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	$\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0

von PLACZEK und TELLER /10/ auf den Polarisierbarkeits-tensor angewandt. Die hierzu notwendige Verjüngung über Paare gleicher Indizes besteht bei einem Tensor zweiter Stufe lediglich darin, daß man die Spur dieses Tensors ausrechnet. Zieht man diese von dem symmetrischen Anteil in geeigneter Weise ab, so zerfällt dieser in einen irreduziblen Bestandteil zweiter und nullter Ordnung. Da der antisymmetrische Anteil ohnehin irreduzibel ist, erhalten wir daher für die kar-

tesischen irreduziblen Bestandteile des Polarisierbarkeitsensors die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\alpha_{ij}^{(0)} &= \delta_{ij} \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}, \\ \alpha_{ij}^{(1)} &= \alpha_{ij}^A, \\ \alpha_{ij}^{(2)} &= \alpha_{ij}^S - \alpha_{ij}^{(0)},\end{aligned}\tag{11.2a}$$

$$\text{mit } \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}^{(1)} + \alpha_{ij}^{(2)}.\tag{11.2b}$$

Hier wurden die Bestandteile verschiedener Ordnung, wie bei den irreduziblen sphärischen Tensoren, durch hochgestellte Indizes unterschieden.

Setzen wir die Ausdrücke (11.2) in die Gl. (4.14) für die Drehimpuls-Methode ein, so ergibt sich

$$f_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_{xx}^{(0)} + \alpha_{yy}^{(0)} + \alpha_{zz}^{(0)}) = \sqrt{3} \alpha_{zz}^{(0)};\tag{11.3a}$$

$$f_0^{(1)} = -i\sqrt{2} \alpha_{xy}^{(1)},\tag{11.3b}$$

$$f_{\pm 1}^{(1)} = \alpha_{xz}^{(1)} \pm i \alpha_{yz}^{(1)};$$

$$f_0^{(2)} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \alpha_{zz}^{(2)},$$

$$f_{\pm 1}^{(2)} = \pm (\alpha_{xz}^{(2)} \pm i \alpha_{yz}^{(2)}),\tag{11.3c}$$

$$f_{\pm 2}^{(2)} = -\frac{1}{2} (\alpha_{xx}^{(2)} - \alpha_{yy}^{(2)} \pm i 2 \alpha_{xy}^{(2)}).$$

Die Komponenten $f_{\lambda\mu}^{(2)}$ in Gl. (11.3b) gleichen bis auf Zahlenfaktoren den in /10/ eingeführten zirkularen Komponenten $\alpha_{\lambda\mu}^{(1)}$ (siehe ALTMANN und STREY /22/).

Wegen der Unitarität der Transformation (4.14) besteht zwischen den irreduziblen sphärischen und den kartesischen Komponenten des Polarisierbarkeits tensors die Beziehung

$$\sum_{ij} |\alpha_{ij}|^2 = \sum_{t,q} |f_q^{(t)}|^2. \quad (11.4)$$

Denkt man sich, daß auf der rechten Seite der Gleichung (11.2b) jeweils nur die Komponenten einer bestimmten Ordnung t von null verschieden sind, so ergeben sich für die einzelnen irreduziblen Bestandteile die Beziehungen

$$\begin{aligned} \sum_{ij} |\alpha_{ij}^{(0)}|^2 &= |f_0^{(0)}|^2, \\ \sum_{ij} |\alpha_{ij}^{(1)}|^2 &= \sum_q |f_q^{(1)}|^2, \\ \sum_{ij} |\alpha_{ij}^{(2)}|^2 &= \sum_q |f_q^{(2)}|^2. \end{aligned} \quad (11.5)$$

Diese Gleichungen sind bei der Berechnung integrierter Intensitäten mit Hilfe des Ausdrucks (9.2) nützlich.

11.2. Die Summation über die magnetischen Niveaus

Um die Ramanstreuintensität für bestimmte Einstrahlrichtungen und Polarisationsarten des eingestrahnten Lichts bzw. für bestimmte Beobachtungsrichtungen zu berechnen, benötigen wir nach Abschn. 3.2.1. Ausdrücke der Art

$$\sum_{mm'} (\alpha_{j\tau})_{v,j'n'm}^{v,j'n'm} (\alpha_{j'\tau'})_{v',j'n'm'}^{v,j'n'm'*} \quad (11.6)$$

Die Indizes j und r beziehen sich auf die raumfesten Achsen eines kartesischen Koordinatensystems. Da die Ausdrücke (11.6), wie in Abschnitt 3.2.1. gezeigt wurde, nicht von einer Vertauschung dieser Achsen abhängen können, gibt es unter der Bedingung $j = j'$ und

$r = r'$ nur zwei verschiedene Ausdrücke dieser Art, nämlich mit den Indexfolgen jj , jj und jr , jr ($j \neq r$). Ihre Berechnung läßt sich unter Benutzung von Gl. (5.8) und Tab. 10 durchführen. Wir erhalten

$$\sum_{mm'} |(\alpha_{jj})_{F'm'}^F|^2 = \frac{2}{15} (L^{(2)})_{F'}^F + \frac{1}{3} (L^{(0)})_{F'}^F, \quad (11.7)$$

$$\sum_{mm'} |(\alpha_{jr})_{F'm'}^F|^2 = \frac{1}{10} (L^{(2)})_{F'}^F + \frac{1}{6} (L^{(1)})_{F'}^F.$$

Die Berechnung der Ausdrücke (11.6) mit $j \neq j'$ bzw. $r \neq r'$ läßt sich genau in derselben Weise durchführen, wir werden darauf von Fall zu Fall eingehen. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die Ausdrücke mit den Indexfolgen jj , jr ; rj , rr ($r \neq j$); jr , js ($r \neq j \neq s$) verschwinden. Die Ausdrücke (11.7) zeigen, daß sich die Streuintensität im Ramaneffekt im allgemeinen aus drei Anteilen zusammensetzt, die den drei irreduziblen Bestandteilen des Polarisierbarkeitstensors entsprechen. Die Linienstärken $L^{(0)}$ und $L^{(2)}$ werden gewöhnlich als isotroper bzw. anisotroper Anteil des Polarisierbarkeitstensors bezeichnet.[†]) Da es sich jedoch bei der Linienstärke $L^{(1)}$ ebenfalls um einen anisotropen Anteil handelt, wäre es zur Unterscheidung sinnvoll, die Bezeichnungen Anisotropie erster und zweiter Ordnung einzuführen. Andererseits könnte man, da sich $L^{(1)}$ und $L^{(2)}$ aus dem antisymmetrischen bzw. symmetrischen Bestandteil des Polarisierbarkeitstensors berechnen, auch die Bezeichnungen antisymmetrische Anisotropie bzw. symmetrische Anisotropie verwenden (vgl. SUSHCHINSKII

[†]) Die in Gl. (11.7) vorkommende Linienstärke $(L^{(0)})_{F'}^F$ weicht von der bei ALTMANN und STREY /22/ definierten Linienstärke $(L^{(0)})_{F'}^F$ um einen Faktor 3 ab. Dies ist eine Folge der strengen Anwendung von Gl. (4.14) in der vorliegenden Arbeit.

/57/). Bezeichnungen beider Arten werden wir beim Hyper-Ramaneffekt benötigen. Wie aus Abschn. 11.1. folgt, verschwindet $L^{(1)}$, wenn der Polarisierbarkeitstensor symmetrisch ist. Für $L^{(0)}$ und $L^{(2)}$ gilt das Umgekehrte.

Die Linienstärken $L^{(0)}$, $L^{(1)}$ und $L^{(2)}$ stimmen mit den bei PLACZEK /13/ eingeführten Größen G^0 , G^A und G^S überein. Dies läßt sich mit Hilfe der Gln. (11.5) zeigen (siehe ALTMANN und STREY /22/). Bei PLACZEK wird der Anteil $L^{(1)}$ als magnetische Dipolstreuung bezeichnet. Er hat jedoch physikalisch gesehen nichts mit einem magnetischen Dipol zu tun, außer, daß die Transformationseigenschaften von α_{ij}^A denen eines magnetischen Dipols entsprechen.

11.3. Die Matrixelemente der Linienstärken

Im Falle des symmetrischen Kreisels bekommen wir für die Matrixelemente der Linienstärken bezüglich der Rotationsquantenzahlen nach Gl. (6.16) die Ausdrücke

$$(L^{(t)})_{\nu, \nu', k, k'}^{\pm} = (2J+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix}^2 |(f_{\bar{q}}^{(t)})_{\nu, \nu'}|^2; \quad (11.8)$$

$t = 0, 1, 2.$

Bei Benutzung der Kombinationen $f_{\bar{q}}^{(\frac{t}{2})+}$ und $f_{\bar{q}}^{(\frac{t}{2})-}$ gehen diese Ausdrücke nach Gl. (6.20) über in

$$(L^{(t)})_{\nu, \nu', k, k'}^{\pm} = (2J+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -k' & \bar{q} & k \end{pmatrix}^2 \quad (11.9)$$

$$\frac{1}{2} [|(f_{|\bar{q}|}^{(t)+})_{\nu, \nu'}|^2 + |(f_{|\bar{q}|}^{(t)-})_{\nu, \nu'}|^2 \pm 2 \operatorname{Im} \{ (f_{|\bar{q}|}^{(t)-})_{\nu, \nu'} (f_{|\bar{q}|}^{(t)+})_{\nu, \nu'}^* \}];$$

$$t = 0, 1, 2.$$

Hier steht, wählt man die Phase entsprechend Gl. (6.18), das "+"-Zeichen, wenn $\bar{q} \geq 0$, das "-"-Zeichen, wenn $\bar{q} < 0$ ist. Um zwischen den Komponenten $f_{|\bar{q}|}^{(\frac{t}{2})\pm}$ und den molekülfesten kartesischen Komponenten des α -Tensors einen reellen Zusammenhang herzustellen, empfiehlt es sich jedoch gegebenenfalls eine andere Phasenwahl zu

treffen; dann kann das Umgekehrte gelten. Sind die Matrixelemente der molekülfesten kartesischen Komponenten reell, so verschwindet der Term $\text{Im} \{ \dots \}$. Die Linienstärken für den asymmetrischen Kreisel sind nach Gl. (6.17) Linearkombinationen der Ausdrücke (11.9).

Vergleicht man die Ausdrücke (11.8) und (10.4a) miteinander, so sieht man, daß die Rotationsstruktur des durch $L^{(1)}$ bewirkten Anteils des Ramanstreuungsspektrums dieselbe sein muß, wie die eines Infrarotspektrums. Diese Übereinstimmung erstreckt sich nicht auf die Schwingungsauswahlregeln, da es sich beim Polarisierbarkeitstensor um einen bezüglich der Inversion geraden Tensor handelt, beim elektrischen Dipolmoment dagegen um einen ungeraden. Der Anteil α_{ij}^A bzw. die irreduziblen sphärischen Komponenten $f_q^{(A)}$ des Polarisierbarkeitstensors besitzen daher im Gegensatz zum Dipolmoment das Transformationsverhalten eines axialen Vektors. Die Schwingungsauswahlregeln für den antisymmetrischen Anteil des Polarisierbarkeitstensors sind deshalb dieselben, wie sie in den Charaktertabellen für die Rotationsbewegung eines Moleküls angegeben sind.

11.4. Rotationsauswahlregeln für Ramanbanden

Für die drei verschiedenen Anteile, aus denen sich nach Gl. (11.7) die Streuintensität im Ramaneffekt zusammensetzt, gelten nach Kap. 7 drei verschiedene Sätze von Rotationsauswahlregeln.

Für den isotropen Anteil $L^{(0)}$ gilt generell die Auswahlregel

$$\Delta J = \Delta m = \Delta k = \Delta n = 0 \quad (11.10)$$

Die Linienstärken $(L^{(0)})_{v',J',n}^{v,J,n}$ liefern also nur dann einen Beitrag zum Spektrum, wenn sich der Rotationszustand des Moleküls während des Streuvorgangs nicht ändert.

Die Rotationsauswahlregeln für die Linienstärken $L^{(2)}_{\bar{q}, J, k}$ gleichen denen für Absorptionsspektren und finden sich daher in Kap. 10. Für die Linienstärken $(L^{(2)})_{\bar{q}, J, k}$ gilt nach Kap. 7

$$\begin{aligned} \Delta \bar{q} &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \quad J + J' \geq 2 \\ \Delta k &= \bar{q} = 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned} \quad (11.11)$$

Die Auswahlregel für k hängt also wie bei Infrarotspektren davon ab, um welche Art von Schwingungsübergang es sich handelt, d.h. für welches $\bar{q}$ die Matrixelemente $f_{\bar{q}}^{(2)}_{J, k}$ nicht verschwinden. Für $k = k' = 0$ also z.B. für die Übergänge zwischen nicht entarteten Schwingungszuständen linearer Moleküle besteht nach Gl. (7.4) die zusätzliche Einschränkung

$$k = k' = 0 \Rightarrow \Delta J = 0, \pm 2 \quad (11.12)$$

11.5. Depolarisationsgrade

Wir wollen sogleich den Depolarisationsgrad für elliptisch polarisierte Einstrahlung berechnen. Das Ergebnis läßt sich dann leicht auf die Spezialfälle der Einstrahlung mit linear- und zirkularpolarisiertem Licht bzw. mit natürlichem Licht anwenden, wie sie bei PLACZEK /13/ berechnet wurden. Hierzu wählen wir die folgende Streuanordnung. Die Einstrahlrichtung falle mit der z-Achse des raumfesten Systems zusammen, die Beobachtungsrichtung mit der x-Achse. Dann gilt für den Depolarisationsgrad des in die Beobachtungsrichtung gestreuten Lichts allgemein

$$\varrho^{(\omega)} = \frac{\sum_{mm'} |(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}{\sum_{mm'} |(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} . \quad (11.13)$$

Wir nehmen nun weiter an, daß die Hauptachsen der Polarisationsellipse des eingestrahlichten Lichts mit der x- und y-Achse zusammenfallen, und seine Elliptizität a durch

$$\varepsilon_x = 1 + a \varepsilon_y \quad (11.14)$$

definiert sei (siehe Gl. (3.95)). Zur Berechnung von Zähler und Nenner in Gl. (11.13) ist es dann am einfachsten, wenn wir den hinteren Index des Polarisierbarkeitstensors der elliptischen Transformation (3.97) unterwerfen, d.h. wenn wir setzen

$$\alpha_{j\tau} = \sum_{\tau} \alpha_{j\tau} U_{\tau\tau}^* . \quad (11.15)$$

Hier sind j und r kartesische Indizes, τ dagegen ist ein elliptischer Index. Der Zusammenhang zwischen Übergangsmoment und Amplitudenvektor nimmt dadurch die Form

$$(\mu_j^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \sum_{\tau} (\alpha_{j\tau})_{F'm'}^{Fm} \varepsilon_{\tau} \quad (11.16)$$

an.

Bei rechtselliptisch polarisierter Einstrahlung ist nur ε_1 von null verschieden. Wir erhalten daher in diesem Fall für die Komponenten des Übergangsmoments

$$(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a (\alpha_{zx})_{F'm'}^{Fm} - i (\alpha_{zy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 ,$$

$$(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a (\alpha_{yx})_{F'm'}^{Fm} - i (\alpha_{yy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 ,$$

$$(\mu_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a (\alpha_{xx})_{F'm'}^{Fm} - i (\alpha_{xy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 . \quad (11.17)$$

Daraus folgt für die Betragsquadrate

$$\begin{aligned}
 |(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{zx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{zy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c, \\
 |(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{yx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{yy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c, \\
 |(\mu_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{xx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{xy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c. \quad (11.18)
 \end{aligned}$$

Da die gemischten Glieder bei der magnetischen Summation ohnehin entfallen, wurden sie nicht eigens angeschrieben. Unter Benutzung von Gl. (11.7) ergibt sich aus den Gln. (11.18) für den Depolarisationsgrad bei elliptisch polarisierter Einstrahlung

$$\varrho^{(\omega)} = \frac{(1+a^2) [3(L^{(2)})_{F'}^F + 5(L^{(4)})_{F'}^F]}{(3a^2+4)(L^{(2)})_{F'}^F + 5a^2(L^{(4)})_{F'}^F + 10(L^{(0)})_{F'}^F} \quad (11.19)$$

Für $a = 0$ erhalten wir aus diesem Ausdruck den Depolarisationsgrad für linearpolarisierte Einstrahlung

$$\varrho_L^{(\omega)} = \frac{3(L^{(2)})_{F'}^F + 5(L^{(4)})_{F'}^F}{4(L^{(2)})_{F'}^F + 10(L^{(0)})_{F'}^F}, \quad (11.20)$$

für $a = 1$ den Depolarisationsgrad für zirkularpolarisierte Einstrahlung

$$\varrho_c^{(\omega)} = \frac{6(L^{(2)})_{F'}^F + 10(L^{(4)})_{F'}^F}{7(L^{(2)})_{F'}^F + 5(L^{(4)})_{F'}^F + 10(L^{(0)})_{F'}^F}, \quad (11.21)$$

Machen wir dagegen den Grenzübergang $a \rightarrow \infty$, was einer linearpolarisierten Einstrahlung entspricht, deren Polarisationsrichtung mit der Beobachtungsrichtung übereinstimmt, so folgt $\varrho^{(\omega)} = 1$; entsprechend der Erwartung.

$$\rho^{(\omega)} = \frac{\sum_{mm'} |(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}{\sum_{mm'} |(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} . \quad (11.13)$$

Wir nehmen nun weiter an, daß die Hauptachsen der Polarisationsellipse des eingestrahlichten Lichts mit der x- und y-Achse zusammenfallen, und seine Elliptizität a durch

$$\varepsilon_x = i a \varepsilon_y \quad (11.14)$$

definiert sei (siehe Gl. (3.95)). Zur Berechnung von Zähler und Nenner in Gl. (11.13) ist es dann am einfachsten, wenn wir den hinteren Index des Polarisierbarkeitstensors der elliptischen Transformation (3.97) unterwerfen, d.h. wenn wir setzen

$$\alpha_{j\tau} = \sum_{\tau} \alpha_{j\tau} U_{\tau\tau}^* . \quad (11.15)$$

Hier sind j und r kartesische Indizes, τ dagegen ist ein elliptischer Index. Der Zusammenhang zwischen Übergangsmoment und Amplitudenvektor nimmt dadurch die Form

$$(\vec{\mu}_j^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \sum_{\tau} (\alpha_{j\tau})_{F'm'}^{Fm} \varepsilon_{\tau} \quad (11.16)$$

an.

Bei rechtselliptisch polarisierter Einstrahlung ist nur ε_1 von null verschieden. Wir erhalten daher in diesem Fall für die Komponenten des Übergangsmoments

$$(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a(\alpha_{zx})_{F'm'}^{Fm} - i(\alpha_{zy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 ,$$

$$(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a(\alpha_{yx})_{F'm'}^{Fm} - i(\alpha_{yy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 ,$$

$$(\mu_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \{ a(\alpha_{xx})_{F'm'}^{Fm} - i(\alpha_{xy})_{F'm'}^{Fm} \} \varepsilon_1 . \quad (11.17)$$

Daraus folgt für die Betragsquadrate

$$\begin{aligned}
 |(\mu_z^{(\omega)})_{F,m'}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{zx})_{F,m'}|^2 + |(\alpha_{zy})_{F,m'}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c, \\
 |(\mu_y^{(\omega)})_{F,m'}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{yx})_{F,m'}|^2 + |(\alpha_{yy})_{F,m'}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c, \\
 |(\mu_x^{(\omega)})_{F,m'}|^2 &= \frac{1}{1+a^2} \left\{ a^2 |(\alpha_{xx})_{F,m'}|^2 + |(\alpha_{xy})_{F,m'}|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \text{gem. Glieder} \right\} I_0 2\pi/c. \quad (11.18)
 \end{aligned}$$

Da die gemischten Glieder bei der magnetischen Summation ohnehin entfallen, wurden sie nicht eigens angeschrieben. Unter Benutzung von Gl. (11.7) ergibt sich aus den Gln. (11.18) für den Depolarisationsgrad bei elliptisch polarisierter Einstrahlung

$$\varrho^{(\omega)} = \frac{(1+a^2) [3(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 5(L^{(4)})_{F'}^{F'}]}{(3a^2+4)(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 5a^2(L^{(4)})_{F'}^{F'} + 10(L^{(0)})_{F'}^{F'}} \quad (11.19)$$

Für $a = 0$ erhalten wir aus diesem Ausdruck den Depolarisationsgrad für linearpolarisierte Einstrahlung

$$\varrho_L^{(\omega)} = \frac{3(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 5(L^{(4)})_{F'}^{F'}}{4(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 10(L^{(0)})_{F'}^{F'}} \quad (11.20)$$

für $a = 1$ den Depolarisationsgrad für zirkularpolarisierte Einstrahlung

$$\varrho_C^{(\omega)} = \frac{6(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 10(L^{(4)})_{F'}^{F'}}{7(L^{(2)})_{F'}^{F'} + 5(L^{(4)})_{F'}^{F'} + 10(L^{(0)})_{F'}^{F'}} \quad (11.21)$$

Machen wir dagegen den Grenzübergang $a \rightarrow \infty$, was einer linearpolarisierten Einstrahlung entspricht, deren Polarisationsrichtung mit der Beobachtungsrichtung übereinstimmt, so folgt $\varrho^{(\omega)} = 1$; entsprechend der Erwartung.

Die Depolarisationsgrade $\varrho_c^{(\omega)}$ und $\varrho_1^{(\omega)}$ besitzen für einen symmetrischen Polarisierbarkeitstensor ($\alpha_{jr} = \alpha_{rj}$; $(L^{(1)})_{F'}^F = 0$) die Grenzwerte

$$\begin{aligned} 0 &\leq \varrho_1^{(\omega)} \leq \frac{3}{4}, \\ 0 &\leq \varrho_c^{(\omega)} \leq \frac{6}{7}; \end{aligned} \quad (11.22)$$

im allgemeinen Fall ($\alpha_{jr} \neq \alpha_{rj}$) dagegen die Grenzwerte

$$\begin{aligned} 0 &\leq \varrho_1^{(\omega)} \leq \infty, \\ 0 &\leq \varrho_c^{(\omega)} \leq 2. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Der Depolarisationsgrad für die Einstrahlung mit natürlichem Licht ergibt sich aus der Tatsache, daß natürliches Licht sich als Überlagerung zweier inkohärenter zirkulärpolarisierten Wellenzüge darstellen läßt, wie in Kap. 3 ausführlich besprochen wurde. Da aber die Streuintensität nicht vom Drehsinn des einfallenden Lichts abhängt, folgt daraus, daß wir den Depolarisationsgrad für natürliches Licht erhalten, wenn wir Zähler und Nenner in Gl. (11.21) mit einem Faktor zwei multiplizieren. Dies wiederum führt zu dem Schluß, daß im Ramaneffekt der Depolarisationsgrad für zirkulärpolarisierte Einstrahlung und für die Einstrahlung mit natürlichem Licht gleich sind. Die Ergebnisse für Einstrahlung mit zirkular- und linearpolarisiertem Licht bzw. natürlichem Licht stimmen mit den diesbezüglichen Aussagen bei PLACZEK /13/ überein.

11.6. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität

11.6.1. Linearpolarisierte Einstrahlung

Die Einstrahlrichtung falle wiederum wie im letzten Abschnitt mit der z-Achse des raumfesten Koordinatensystems zusammen. Das eingestrahlte Licht sei linear in Richtung der y-Achse polarisiert. Es ist daher nur die y-Komponente des Amplitudenvektors von null verschieden. Da die Streuintensität nur von den Komponenten des Amplitudenvektors und nur mittelbar über diese von der Einstrahlrichtung abhängt, folgt daraus, daß die Streuintensität von einer Drehung der Streuanordnung um die y-Achse unabhängig sein muß. Mit anderen Worten, die Richtungsverteilung der Streuintensität besitzt Rotationssymmetrie gegenüber der y-Achse. Wir brauchen also die Streuintensität nur in Abhängigkeit von dem Winkel φ , den die Beobachtungsrichtung mit y-Achse bildet, zu untersuchen. Dazu legen wir, wie in der Skizze angedeutet, die Beobachtungsrichtung in die x-y-Ebene.

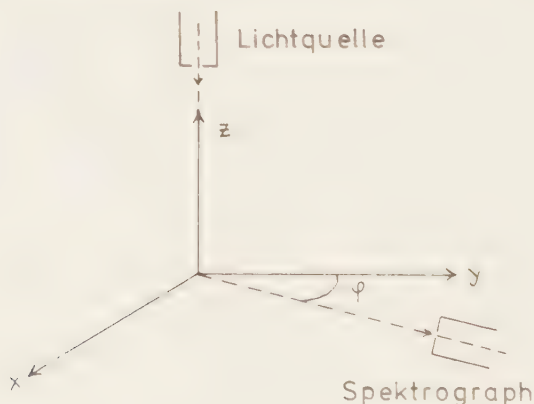


Fig. 3 Skizze der Streuanordnung zur Messung der Richtungsabhängigkeit der Streuintensität bei linearpolarisierter Einstrahlung.

Nach Gl. (3.86) hat man zur Berechnung der Richtungsabhängigkeit der Streuintensität den Momentvektor (siehe Gl. (3.82))

$$(\vec{M}^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm} = (\vec{\mu}^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm} e^{-i\omega_s t} + (\vec{\mu}^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm*} e^{i\omega_s t},$$

$$\omega_s = \omega_{F'm'}^{Fm} + \Delta\lambda\omega, \quad (11.24)$$

in einen Anteil parallel und einen senkrecht zur Beobachtungsrichtung zu zerlegen. Die Streuintensität in Beobachtungsrichtung ist dann proportional dem Betragsquadrat des letzteren. Diesen zerlegen wir nun nochmals in eine Komponente $(M_\varphi)_{F'm'}^{Fm}$, welche in der x-y-Ebene liegt, und die Komponente $(M_z)_{F'm'}^{Fm}$ in Richtung der z-Achse. Dann gilt für die Intensität des in Richtung des Winkels φ gestreuten Lichts ($\Delta\lambda = 1$)

$$dI(\varphi) = \frac{G}{2} \sum_{mm'} \left\{ \overline{|(M_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \overline{|(M_\varphi^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} \right\} d\omega$$

$$= \frac{G}{2} \sum_{mm'} \left\{ \overline{|(M_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \overline{|\cos\varphi (M_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} - \sin\varphi (M_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} \right\} d\omega$$

$$= G \sum_{mm'} \left\{ \overline{|(\mu_z^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \cos^2\varphi \overline{|(\mu_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \sin^2\varphi \overline{|(\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} \right.$$

$$\left. - \cos\varphi \sin\varphi \overline{[(\mu_x^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm} (\mu_y^{(\omega)})_{F'm'}^{Fm*} + cc]} \right\} d\omega$$

$$= \frac{\omega_s^4}{c^4(2J+1)} \sum_{mm'} \left\{ \overline{|(\alpha_z)_{F'm'}^{Fm}|^2} + \cos^2\varphi \overline{|(\alpha_x)_{F'm'}^{Fm}|^2} + \sin^2\varphi \overline{|(\alpha_y)_{F'm'}^{Fm}|^2} \right.$$

$$\left. - \cos\varphi \sin\varphi \overline{[(\alpha_{xy})_{F'm'}^{Fm} (\alpha_{yy})_{F'm'}^{Fm*} + cc]} \right\} I_0 d\omega$$

$$\text{mit} \quad G = \frac{\omega_s^4}{2\pi c^3(2J+1)}.$$

Hier verschwinden die gemischten Glieder bei Der Durchführung der magnetischen Summation, wie man mit Hilfe von Tab. 10 nachprüft. Unter Benutzung von Gl. (11.7) erhalten wir daher für die in Richtung des Winkels φ gestreute Intensität (vgl. SUSHCHINSKII /57/ Gl. (2.57))

$$dI(\varphi) = \frac{(\omega_F^F + \omega)^4}{3c^4(2J+1)} \quad (11.26)$$

$$\left\{ \frac{6 + \sin^2 \varphi}{10} (L^{(2)})_{F,1}^F + \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} (L^{(1)})_{F,1}^F + \sin^2 \varphi (L^{(0)})_{F,1}^F \right\} I_0 d\omega.$$

Teilen wir $dI(\varphi)$ in zwei Anteile $dI_z(\varphi)$ und $dI_\varphi(\varphi)$ auf, wobei der eine Parallel zur z-Achse polarisiert sein soll, der andere senkrecht dazu, so erhalten wir für diese beiden Teilintensitäten nach Gl. (11.25)

$$\begin{aligned} dI_z(\varphi) &= \frac{(\omega_F^F + \omega)^4}{c^4(2J+1)} \sum_{mm'} |(\alpha_{zy})_{F,m'}^{F,m}|^2 I_0 d\omega \\ &= \frac{(\omega_F^F + \omega)^4}{c^4(2J+1)} \left\{ \frac{1}{10} (L^{(2)})_{F,1}^F + \frac{1}{6} (L^{(1)})_{F,1}^F \right\} I_0 d\omega \end{aligned} \quad (11.27)$$

und

$$\begin{aligned} dI_\varphi(\varphi) &= \frac{(\omega_F^F + \omega)^4}{c^4(2J+1)} \sum_{mm'} \left\{ \cos^2 \varphi |(\alpha_{xy})_{F,m'}^{F,m}|^2 + \sin^2 \varphi |(\alpha_{yy})_{F,m'}^{F,m}|^2 \right\} I_0 d\omega \\ &= \frac{(\omega_F^F + \omega)^4}{3c^4(2J+1)} \left\{ \frac{3 + \sin^2 \varphi}{10} (L^{(2)})_{F,1}^F + \frac{\cos^2 \varphi}{2} (L^{(1)})_{F,1}^F + \sin^2 \varphi (L^{(0)})_{F,1}^F \right\} I_0 d\omega \end{aligned} \quad (11.28)$$

(vgl. SUSHCHINSKII /57/ Gl. (2.55) und Gl. (2.56)).

Fig. 4 zeigt die Winkelabhängigkeit der drei Beiträge zu $dI_\varphi(\varphi)$. Dabei wurde $(L^{(0)})_{F,1}^F = (L^{(1)})_{F,1}^F = (L^{(2)})_{F,1}^F$ gesetzt. Wie man sieht, gleicht die Intensitätsverteilung für die Isotropiestreuung dem Strahlungsdiagramm eines Hertzschen Dipols. Die Richtungs-

charakteristik für die asymmetrische Anisotropiestreuung hat dasselbe Aussehen, nur ist sie gegenüber derjenigen für die Isotropiestreuung um einen rechten Winkel verdreht. Es ist jedoch zu bedenken, daß sich wegen der Rotationssymmetrie um die z-Achse, für die räumliche Intensitätsverteilung der beiden Beiträge ein völlig verschiedenes Bild ergibt. Die Intensitätsverteilung der symmetrischen Anisotropiestreuung weist eine weniger starke Richtungsabhängigkeit auf wie die der beiden anderen Beiträge.

Fig. 5 zeigt die Winkelabhängigkeit der drei Beiträge zu $dI(\psi)$, also zur gesamten Streuintensität in Richtung des Winkels ψ . Auffallend ist, daß die Streuung an den sym. Anteilen des Polarisierbarkeitstensors ihr Maximum jeweils bei Beobachtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des eingestrahltten Lichts annimmt, während für die Streuung an dem asymmetrischen Anteil das Gegenteil zutrifft. Wie in Kap. 12 gezeigt wird, findet sich dasselbe Verhalten auch bei der Hyper-Raman-Streuung.

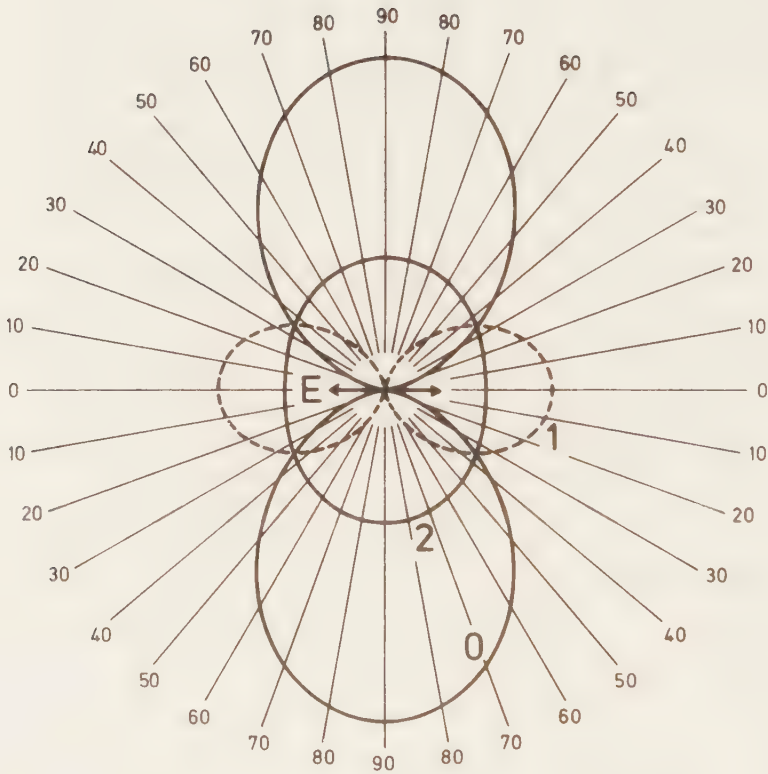


Fig. 4. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Ramaneffekt bei Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht und Beobachtung des Anteils der Streuintensität, dessen Polarisationsrichtung mit dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des eingestrahlichten Lichts in einer Ebene liegt. Die Ziffern 0, 1 und 2 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(0)})_F^F$, $(L^{(1)})_F^F$ und $(L^{(2)})_F^F$ zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(0)})_F^F = (L^{(1)})_F^F = (L^{(2)})_F^F$ gesetzt.

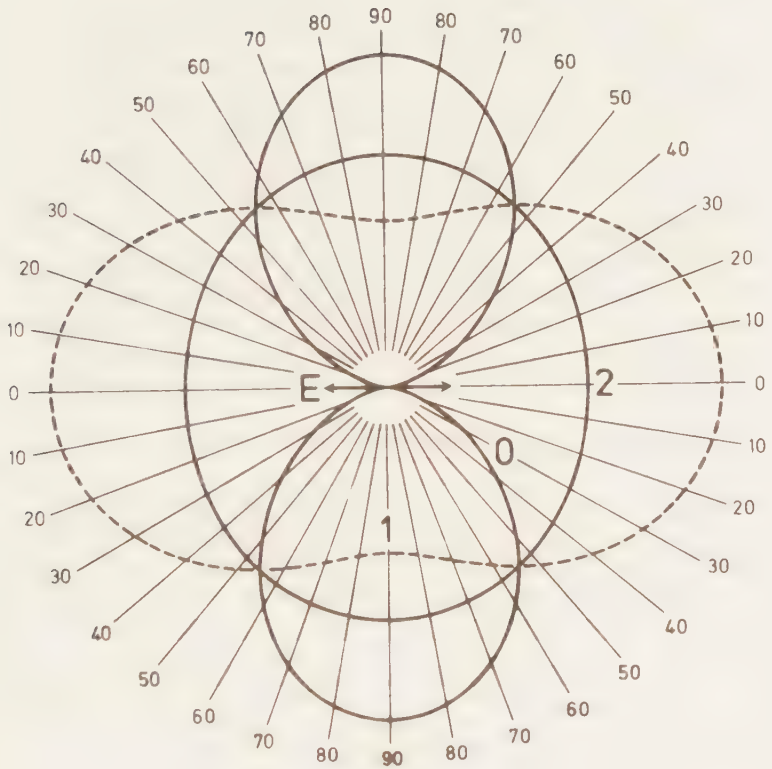


Fig. 5. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Romaneffekt bei Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht und Beobachtung ohne Polarisator. Der Doppelpfeil E gibt die Lage des elektrischen Feldvektors des eingestrahlichten Lichts an. Die Ziffern 0, 1 und 2 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(0)})_{F,}^F$, $(L^{(1)})_{F,}^F$, und $(L^{(2)})_{F,}^F$, zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(0)})_{F,}^F = (L^{(1)})_{F,}^F = (L^{(2)})_{F,}^F$ gesetzt.

11.6.2. Zirkularpolarisierte Einstrahlung

Bei der Einstrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht ist, soweit es sich um Streuung an frei orientierbaren Systemen handelt, keine der Richtungen senkrecht zur Einstrahlrichtung ausgezeichnet. Legen wir also die Einstrahlrichtung in die z -Achse, so folgt daraus, daß die räumliche Verteilung der Streuintensität Rotationssymmetrie gegenüber der z -Achse besitzen muß. Wir brauchen also nur die Abhängigkeit der Streuintensität von dem Winkel ϑ zu betrachten, den die Beobachtungsrichtung mit der z -Achse bildet (siehe Fig. 6). Zur Durchführung der Rechnung

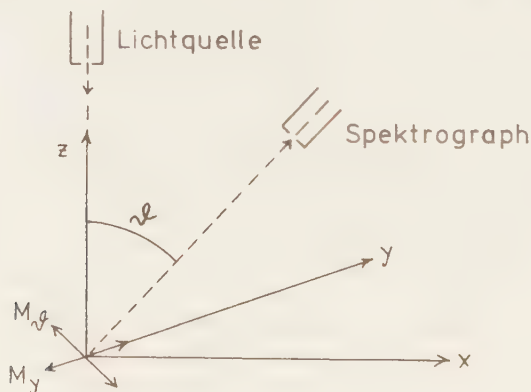


Fig. 6 Skizze der Streuanordnung zur Messung der Richtungsabhängigkeit der Streuintensität bei zirkularpolarisierter Einstrahlung.

legen wir die Beobachtungsrichtung in die x - z -Ebene.

Wie bereits im letzten Abschnitt ausgeführt wurde, ist die in die Beobachtungsrichtung gestreute Intensität proportional dem Betragsquadrat der Projektion des Momentenvektors (11.24) auf eine zur Beobachtungsrichtung senkrechte Ebene. Wir zerlegen diesen Anteil des Moment-

vektors in eine Komponente $(M_y)_{F'm'}^{Fm}$, parallel zur y-Achse und eine Komponente $(M_z)_{F'm'}^{Fm}$, welche in der x-z-Ebene liegt und mit der Beobachtungsrichtung einen rechten Winkel bildet. Dann erhalten wir für die Streuintensität in Richtung des Winkels ϑ den Ausdruck

$$\begin{aligned} dI(\vartheta) &= \frac{G}{2} \sum_{mm'} \overline{\{ |(M_z^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(M_y^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}}^t d\omega \\ &= \frac{G}{2} \sum_{mm'} \overline{\{ |\sin^2 \vartheta (M_z^{(w)})_{F'm'}^{Fm} - \cos^2 \vartheta (M_x^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(M_y^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}}^t d\omega \\ &= G \sum_{mm'} \{ \sin^2 \vartheta |(\mu_z^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 + \cos^2 \vartheta |(\mu_x^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\mu_y^{(w)})_{F'm'}^{Fm}|^2 \\ &\quad - \sin \vartheta \cos \vartheta [(\mu_z^{(w)})_{F'm'}^{Fm} (\mu_x^{(w)})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \} d\omega \\ \text{mit } G &= \frac{(\omega_{F'} + \omega)^4}{2\pi c^3 (2J+1)}. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Setzen wir hier die Ausdrücke (11.17) bzw. (11.18) mit der Nebenbedingung $a = 1$ ein, so folgt

$$\begin{aligned} dI(\vartheta) &= \frac{(\omega_{F'} + \omega)^4}{2c^4 (2J+1)} \\ &\sum_{mm'} \{ \sin^2 \vartheta [|(\alpha_{zx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{zy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \\ &\quad + \cos^2 \vartheta [|(\alpha_{xx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{yy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \\ &\quad + [|(\alpha_{yx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\alpha_{xy})_{F'm'}^{Fm}|^2] \\ &\quad + \text{gem. Glieder} \} I_0 d\omega. \end{aligned} \quad (11.30)$$

Die gemischten Glieder haben die Form

$$\sum_{mm'} (\alpha_{rj})_{F'm'}^{Fm} (\alpha_{r'j'})_{F'm'}^{Fm*} \quad (11.31)$$

mit $r \neq r'$, $j = j'$ bzw. $j \neq j'$ und verschwinden daher bei der Summation über die magnetischen Niveaus. Unter Benutzung von Gl. (11.7) erhalten wir deshalb für die in Richtung des Winkels ϑ in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreute Intensität

$$dI(\vartheta) = \frac{(\omega_F^2 + \omega)^4}{8\pi^2(1 + \epsilon)} \quad (11.9')$$

$$\left\{ \frac{13 + \cos^2 \vartheta}{10} (1^{(12)})_F^2 + \frac{2 + \sin^2 \vartheta}{2} (1^{(11)})_F^2 + (1 + \cos^2 \vartheta) (1^{(22)})_F^2 \right\} I_0 d\Omega$$

Fig. 7 zeigt die Winkelabhängigkeit der drei Beiträge zu $dI(\vartheta)$, wobei die drei Intensitäten einander gleichgesetzt wurden. Aus den in Abschnitt 11.5. dargelegten Gründen bekommen wir dieselbe Richtungsabhängigkeit der Streuintensität auch für die Einstrahlung mit natürlichem Licht. Das eben angewandte Verfahren läßt sich mit Hilfe der Gln. (11.17) bzw. (11.18) ohne Schwierigkeiten auf den Fall der Einstrahlung mit elliptisch polarisiertem Licht verallgemeinern.

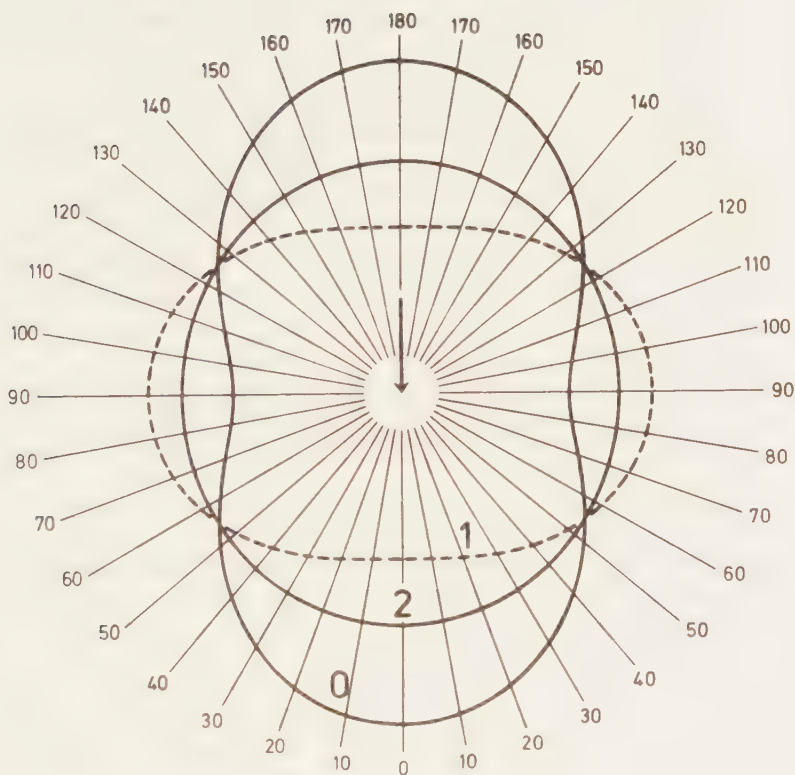


Fig. 7. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Ramaneffekt bei Einstrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht. Der Pfeil gibt die Einstrahlrichtung an. Die Ziffern 0, 1 und 2 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(0)})_{F'}$, $(L^{(1)})_{F'}$ und $(L^{(2)})_{F'}$ zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(0)})_{F'} = (L^{(1)})_{F'} = (L^{(2)})_{F'}$ gesetzt.

11.7. Die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades für linearpolarisierte Einstrahlung

Legen wir die Einstrahlrichtung in die z-Achse, so gilt für die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades bei Beobachtung senkrecht zur Einstrahlrichtung nach Abschnitt 11.6.1. allgemein

$$\rho^{(\Delta\lambda\omega)}(\varphi) = \frac{\sum_{mm'} \overline{|(M_z^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}}{\sum_{mm'} \overline{|(M_\varphi^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}} \quad (11.33)$$

$$= \frac{\sum_{mm'} \overline{|(\mu_z^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}}{\sum_{mm'} \{ \cos^2 \varphi \overline{|(\mu_x^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \sin^2 \varphi \overline{|(\mu_y^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} + \text{gem. Glieder} \} }.$$

Da der Depolarisationsgrad bei Einstrahlung mit zirkulärpolarisiertem Licht ohnehin vom Azimutwinkel φ der Beobachtungsrichtung unabhängig ist, beschränken wir uns auf die Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht. Die Polarisationsrichtung wählen wir parallel zur y-Achse. Dann gilt

$$\sum_{mm'} \overline{|(\mu_x^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2} = \sum_{mm'} \overline{|(\mu_z^{(\Delta\lambda\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2}. \quad (11.34)$$

Außerdem verschwinden die gemischten Glieder in Gl. (11.33)¹⁾ bei der Summation über m und m'. Daraus folgt

$$\rho^{(\Delta\lambda\omega)} = \frac{1}{\cos^2 \varphi + \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_l^{(\Delta\lambda\omega)}(\varphi=0)}} \quad (11.35)$$

$$\equiv \frac{\rho_l^{(\Delta\lambda\omega)}(\varphi=0)}{1 - (1 - \rho_l^{(\Delta\lambda\omega)}(\varphi=0)) \cos^2 \varphi}.$$

¹⁾ Das Verschwinden der gemischten Glieder läßt sich für $\Delta\lambda=1$ mit Hilfe von Tab. 10 allgemein auch für elliptisch polarisierte Einstrahlung beweisen (bzgl. $\Delta\lambda=1$ siehe Tab. '2').

Dieser Ausdruck gilt allgemein für Streuvorgänge beliebiger Ordnung, da zu seiner Herleitung nur die Komponenten der Übergangsmomente benutzt wurden.

Um im Fall des Ramaneffekts ($\Delta\lambda = 1$) den Zusammenhang zwischen der Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades und den Linienstärken herzustellen, gibt es zwei Wege. Einerseits können wir Gl. (11.20) in Gl. (11.35) einsetzen. Die Gln. (11.27) und (11.28) ermöglichen jedoch, diesen Zusammenhang auch unmittelbar anzuschreiben. Er lautet

$$\begin{aligned} S_L^{(\omega)}(\varphi) &= \frac{dI_z(\varphi)}{dI_\varphi(\varphi)} & (11.36) \\ &= \frac{3(L^{(2)})_{F'}^F + 5(L^{(1)})_{F'}^F}{(3 + \sin^2\varphi)(L^{(2)})_{F'}^F + 5\cos^2\varphi(L^{(1)})_{F'}^F + 10\sin^2\varphi(L^{(0)})_{F'}^F} \end{aligned}$$

11.8. Der Umkehrkoeffizient

Bei zirkularpolarisierter Einstrahlung läßt sich ein Umkehrkoeffizient definieren. Dazu zerlegt man das in Richtung der eingestrahnten Welle gestreute Licht in zwei gegenläufig zirkuläre Komponenten. Unter dem Umkehrkoeffizienten versteht man dann das Verhältnis der Intensität der Komponente mit bezüglich der eingestrahnten Welle umgekehrtem Drehsinn zur Intensität der Komponente mit unverändertem Drehsinn. Nehmen wir an, die eingestrahnte Welle sei linkszirkularpolarisiert, so gilt für den Umkehrkoeffizienten

$$P = \frac{\sum_{mm'} |(\mu_+)^{Fm}_{F'm'}|^2}{\sum_{mm'} |(\mu_-)^{Fm}_{F'm'}|^2} \quad (11.37)$$

Hier ist $(\mu_\lambda)^{Fm}_{F'm'} = (\mu_\lambda^{(\omega)})^{Fm}_{F'm'}$ ($\lambda = 1, 2, \dots$).

Zur Berechnung des Umkehrkoeffizienten verwendet man am besten die in Gl. (4.11) eingeführten sphärischen Komponenten. Sie stimmen mit den in Gl. (3.98b) angegebenen elliptischen Komponenten für $a = 1$ bis auf Phasenfaktoren überein.[†]) Bei Benutzung sphärischer Komponenten lautet der Umkehrkoeffizient für den Ramanereffekt

$$P^{(\omega)} = \frac{\sum_{m m'} |(\alpha_{\lambda_1})_{F', m'}^{F, m}|^2}{\sum_{m m'} |(\alpha_{-\lambda_1})_{F', m'}^{F, m}|^2} \quad (11.38)$$

Drückt man die hier vorkommenden sphärischen Komponenten durch kartesische Komponenten aus, so ergibt sich bei Benutzung der Gln. (11.7)

$$P^{(\omega)} = \frac{6(L^{(2)})_{F'}^F}{(L^{(2)})_{F'}^F + 5(L^{(4)})_{F'}^F + 10(L^{(6)})_{F'}^F} \quad (11.39)$$

Wie man diesem Ausdruck entnimmt, besitzt der Umkehrkoeffizient die Grenzwerte

$$0 \leq P^{(\omega)} \leq 6. \quad (11.40)$$

Um den Begriff des Umkehrkoeffizienten auf beliebige Beobachtungsrichtungen zu verallgemeinern, ist es nur nötig, das in die Beobachtungsrichtung gestreute Licht jeweils in zwei gegenläufig zirkuläre Komponenten zu zerlegen. Nehmen wir an, die Beobachtungsrichtung bilde mit der Einstrahlrichtung einen Winkel ϑ , so gilt in Verallgemeinerung von Gl. (11.37)

$$P(\vartheta) = \frac{\sum_{m m'} |(\mu_{\lambda_1}(\vartheta))_{F', m'}^{F, m}|^2}{\sum_{m m'} |(\mu_{-\lambda_1}(\vartheta))_{F', m'}^{F, m}|^2} \quad (11.41)$$

[†]) Außerdem gilt

$$\alpha_{\lambda_1}(\text{elliptisch}) \approx \alpha_{\lambda_1-1}(\text{sphärisch})$$

Für die sphärischen Komponenten $\mu_\lambda(\vartheta)$ bekommen wir nach Gl. (6.1)

$$\mu_\lambda(\vartheta) = \sum_{\lambda'} \mu_{\lambda'}(0) D_{\lambda'\lambda}^{(1)}(\vartheta) \quad (11.42)$$

bzw. ausgeschrieben⁺)

$$\mu_{\pm 1}(\vartheta) = \frac{1}{2} \left\{ (1 \pm \cos \vartheta) \mu_{\pm 1} + \sqrt{2} \sin \vartheta \mu_0 + (1 \mp \cos \vartheta) \mu_{-1} \right\}. \quad (11.43)$$

Setzen wir dies in Gl. (11.40), so folgt

$$P(\vartheta) = \frac{\sum_{m,m'} \left\{ (1 + \cos \vartheta)^2 |(\mu_+)^{Fm}_{F'm'}|^2 + 2 \sin^2 \vartheta |(\mu_0)^{Fm}_{F'm'}|^2 + (1 - \cos \vartheta)^2 |(\mu_-)^{Fm}_{F'm'}|^2 \right\}}{\sum_{m,m'} \left\{ (1 - \cos \vartheta)^2 |(\mu_+)^{Fm}_{F'm'}|^2 + 2 \sin^2 \vartheta |(\mu_0)^{Fm}_{F'm'}|^2 + (1 + \cos \vartheta)^2 |(\mu_-)^{Fm}_{F'm'}|^2 \right\}}. \quad (11.44)$$

Gemischte Terme wurden in dieser Gleichung weggelassen, da sie bei der Summation über die magnetischen Niveaus ohnehin verschwinden. Dividiert man in Gl. (11.44) Zähler und Nenner durch den Ausdruck

$$\sum_{m,m'} \left\{ |(\mu_+)^{Fm}_{F'm'}|^2 + |(\mu_-)^{Fm}_{F'm'}|^2 \right\}$$

so erhält man nach kurzer Rechnung

$$P(\vartheta) = \frac{1 + \frac{P_0 - 1}{2} \sin^2 \vartheta - \frac{1 - P(0)}{1 + P(0)} \cos \vartheta}{1 + \frac{P_0 - 1}{2} \sin^2 \vartheta + \frac{1 - P(0)}{1 + P(0)} \cos \vartheta}, \quad (11.45)$$

in Übereinstimmung mit PLACZEK /13/ I. § 6. Gl. (26). Da in die Herleitung dieser Gleichung nur die Komponenten des Übergangsmoments, nicht aber die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors eingegangen sind, gilt sie für Streuvorgänge beliebiger Ordnung, insbesondere also auch für den Hyper-Ramaneffekt.

⁺) Es wurde zur Abkürzung $\mu_\lambda(0) = \mu_\lambda$ gesetzt. Die Matrizen $D_{\lambda'\lambda}^{(1)}(\vartheta)$ findet man z.B. bei LANDAU und LIFSCHITZ /47/ Anhang a.

11.9. Wirkungsquerschnitt und Summenregeln

Wie in Abschnitt 3.2.1. gezeigt wurde, ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung in den gesamten Raumwinkel beim Ramaneffekt vom Polarisationszustand des eingestrahlteten Lichts unabhängig. Setzen wir Gl. (11.4) in Gl. (3.109) ein, so erhalten wir

$$Q^{(\omega)}_{F'} = \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{F'})^4 \frac{1}{2J+1} \sum_{t_q} \sum_{mm'} |(f_q^{(t)})_{F'm'}|^2 \quad (11.46)$$

$$= \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{F'})^4 \frac{1}{2J+1} ((L^{(0)})_{F'}^F + (L^{(1)})_{F'}^F + (L^{(2)})_{F'}^F).$$

Für den über eine Schwingungs-Rotationsbande integrierten Wirkungsquerschnitt bekommen wir nach Kap. 9

$$Q^{(\omega)}_{v'} \approx \sum_{j'n'} Q^{(\omega)}_{v'j'n'}$$

$$= \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{v'})^4 \sum_{t\bar{q}} |(f_{\bar{q}}^{(t)})_{v'}|^2 \quad (11.47)$$

$$= \frac{8\pi}{9c^4} (\omega + \omega_{v'})^4 \sum_{\bar{\alpha}\bar{j}} |(\alpha_{\bar{\alpha}\bar{j}})_{v'}|^2.$$

12. Die Rotationsstruktur von Hyper-Ramanbanden

12.1. Zerlegung des Hyper-Polarisierbarkeitstensors in irreduzible Sätze bezüglich der Drehgruppe

Wie in Kap. 3 dargelegt wurde, wird die Hyper-Ramanstreuung durch einen kartesischen Tensor dritter Stufe, den Hyper-Polarisierbarkeitstensor beschrieben. Die Zerlegung eines solchen Tensors in irreduzible sphärische Tensoren erfolgt nach Gl. (4.18). Die Reduktionskoeffizienten dieser Transformation sind in Tab. 11 zusammengestellt. Sie wurden mit Hilfe eines Computer-Programms berechnet. Da die Reduktionskoeffizienten eines kartesischen Tensors dritter Stufe eine 27×27 Matrix bilden, ist das Ergebnis der Reduktion zunächst nur schwer zu überblicken. Dies ändert sich, wenn man den Hyper-Polarisierbarkeitstensor, ähnlich wie das für den Polarisierbarkeitstensor durchgeführt wurde, in Teile zerlegt, die gegenüber einer Vertauschung der Indizes ein bestimmtes Symmetrieverhalten aufweisen. Es ist zweckmäßig, die drei folgenden Kombinationen zu bilden.

$$\beta_{ijk}^S = \frac{1}{3} (\beta_{ijk}^{(+)} + \beta_{jki}^{(+)} + \beta_{kij}^{(+)}), \quad (12.1a)$$

$$\beta_{ijk}^N = \frac{1}{3} (2\beta_{ijk}^{(+)} - \beta_{jki}^{(+)} - \beta_{kij}^{(+)}), \quad (12.1b)$$

$$\beta_{ijk}^A = \frac{1}{2} (\beta_{ijk} - \beta_{ikj}) \quad (12.1c)$$

$$\text{mit } \beta_{ijk}^{(+)} = \frac{1}{2} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj}). \quad (12.1d)$$

Der Anteil β_{ijk}^S ist, wie man sieht, bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch, während der Anteil β_{ijk}^A antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden letzten Indizes ist. Der Anteil

Tab. 11. Die Transformationsmatrix zur Umrechnung der kartesischen Komponenten β_{ijk} des Hyperpolarisierbarkeitstensors in die irr. sph. Komponenten $f_q(t; \tau)$, $\tau = 0, 1, 2$.

β_{ijk} $f_q^{(t, \tau)}$	xxx	xyx	xxz	xyx	xyy	xyx	xyx	xyz	yyx	yyy	yyz	yyz	yzx	yzx	zyx	zyy	zyz	zzz	Norm.- Faktor
$f_0^{(3,2)}$	0	0	i	0	0	0	0	0	0	0	i	0	i	0	0	0	0	-2i	$\times \frac{1}{\sqrt{10}}$
$f_1^{(3,2)}$	-3i	1	0	1	-i	0	0	0	-i	3	0	0	0	0	0	-4	4i	-4	$\times \frac{1}{\sqrt{120}}$
$f_{-1}^{(3,2)}$	3i	1	0	1	i	0	0	0	i	3	0	0	0	0	0	-4	-4i	-4	$\times \frac{1}{\sqrt{120}}$
$f_2^{(3,2)}$	0	0	-i	0	0	1	-1	0	0	0	1	i	0	-i	1	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{12}}$
$f_{-2}^{(3,2)}$	0	0	-i	0	0	-1	-i	-1	0	0	i	-1	0	-i	-1	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{12}}$
$f_3^{(3,2)}$	i	-1	0	-1	i	0	0	0	-i	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-3}^{(3,2)}$	-i	-1	0	-1	i	0	0	0	i	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(2,2)}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{2}$
$f_1^{(2,2)}$	0	-1	0	-1	2i	0	0	0	2i	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	$\times \frac{1}{2\sqrt{6}}$
$f_{-1}^{(2,2)}$	0	1	0	1	-2i	0	0	0	-2i	0	0	0	0	0	0	-1	i	0	$\times \frac{1}{2\sqrt{6}}$
$f_2^{(2,2)}$	0	0	-i	0	0	1	-1	1	0	0	i	1	0	2i	-2	0	0	0	$\times \frac{1}{2\sqrt{6}}$
$f_{-2}^{(2,2)}$	0	0	i	0	0	1	1	1	0	0	-i	1	-1	0	-2	0	0	0	$\times \frac{1}{2\sqrt{6}}$

$T_{\alpha\beta\gamma\delta}$	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{21}	x_{22}	x_{23}	x_{24}	x_{31}	x_{32}	x_{33}	x_{34}	x_{41}	x_{42}	x_{43}	x_{44}	No. Fc.
$f_0^{(1)}$	0	0	3i	0	0	0	0	0	0	0	0	-2i	0	0	0	0	$4i \times \frac{1}{\sqrt{60}}$
$f_1^{(1)}$	-1	3	0	3	2i	0	0	2i	-2	-3i	0	-3i	0	0	-3i	3	$\times \frac{1}{\sqrt{120}}$
$f_{-1}^{(1)}$	+1	3	0	3	-2i	0	0	-2i	2	3i	0	3i	0	0	3i	3	$\times \frac{1}{\sqrt{120}}$
$f_0^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	i	0	0	0	0	$i \times \frac{1}{\sqrt{3}}$
$f_1^{(2)}$	-1	0	0	0	-i	0	0	-i	1	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{6}}$
$f_{-1}^{(2)}$	1	0	0	0	i	0	0	i	-1	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{6}}$
$f_0^{(3)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{12}}$
$f_1^{(3)}$	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-i	1	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(3)}$	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	i	-1	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(4)}$	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_1^{(4)}$	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(4)}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(5)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{2}$
$f_1^{(5)}$	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(5)}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(6)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$

β_{ijk}^N (N = nichtsymmetrisch) besitzt keine wohldefinierten Symmetrieeigenschaften.⁺) Er setzt sich jedoch, wie wir später noch sehen werden, aus einem bezüglich einer Vertauschung des ersten und letzten Index und einem bezüglich einer Vertauschung des ersten und zweiten Index antisymmetrischen Anteil zusammen. Die drei Kombinationen β_{ijk}^S , β_{ijk}^N und β_{ijk}^A erfüllen zusammen die Bedingung

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^S + \beta_{ijk}^N + \beta_{ijk}^A. \quad (12.2)$$

Wie in Abschnitt 4.2. dargelegt wurde, erhält man die irreduziblen Anteile eines symmetrischen Tensors, wenn man diesen über ein beliebiges Paar gleicher Indizes verjüngt. Es ist deshalb anzunehmen, daß wir eine wesentliche Vereinfachung der Ausdrücke für die irreduziblen sphärischen Tensoren bekommen, wenn wir den Tensor β_{ijk}^S noch zusätzlich verjüngen. Wir bilden daher die Kombinationen

$$\beta_i^{VS} = \frac{1}{5} \sum_j \beta_{ijj}^S. \quad (12.3a)$$

Wie wir sogleich sehen werden, erweist es sich als zweckmäßig, auch mit den Anteilen β_{ijk}^N und β_{ijk}^A in ähnlicher Weise zu verfahren. Wir verjüngen deshalb auch die Kombinationen β_{ijk}^N bzw. β_{ijk}^A über die beiden letzten bzw. über die beiden ersten Indizes, indem wir setzen

$$\beta_i^{VN} = \frac{1}{4} \sum_j \beta_{ijj}^N, \quad (12.3b)$$

$$\beta_k^{VA} = \frac{1}{2} \sum_i \beta_{iik}^A. \quad (12.3c)$$

⁺) Die Größen β_{ijk}^S und β_{ijk}^N stimmen mit den bei CHRISTIE und LOCKWOOD /36/ definierten Größen β_{ijk} und β_{ijk} überein.

Die drei Komponenten jeder dieser drei Kombinationen transformieren sich bei räumlichen Drehungen wie Vektoren. Eine Begründung hierfür ergibt sich später aus den Gln. (12.7). Der Anlaß für die in den Gln. (12.3) scheinbar willkürlich eingeführten Zahlenfaktoren wird weiter unten erkennbar werden.

Unter Benutzung der Gln. (12.1) und (12.3) und der Tab. 11 ergeben sich für die irreduziblen sphärischen Komponenten des Hyper-Polarisierbarkeitstensors folgende Ausdrücke

$$\begin{aligned}
 f_0^{(3;2)} &= -i\sqrt{\frac{5}{2}}(\beta_{zzz}^S - 3\beta_z^{VS}), \\
 f_{\pm 1}^{(3;2)} &= \pm i\sqrt{\frac{15}{8}}(\beta_{xzz}^S - \beta_x^{VS} \pm i(\beta_{yzz}^S - \beta_y^{VS})), \\
 f_{\pm 2}^{(3;2)} &= -i\sqrt{\frac{3}{4}}(\beta_{zzx}^S - \beta_{zzx}^S \pm 2\beta_{xyx}^S), \\
 f_{\pm 3}^{(3;2)} &= \pm i\sqrt{\frac{1}{8}}(\beta_{xxx}^S - 3\beta_{xyy}^S \mp i(\beta_{yyy}^S - 3\beta_{yxx}^S)); \\
 f_0^{(2;2)} &= \beta_{xyx}^N - \beta_{yxz}^N, \\
 f_{\pm 1}^{(2;2)} &= i\sqrt{\frac{3}{2}}(\beta_{yyx}^N - \beta_{zzx}^N \pm i(\beta_{xxv}^N - \beta_{zzy}^N)), \\
 f_{\pm 2}^{(2;2)} &= -\sqrt{\frac{3}{2}}(\beta_{zxy}^N \pm i(\beta_{xxz}^N - \beta_{yyz}^N)); \\
 f_0^{(1;2)} &= i\sqrt{\frac{20}{3}}(\beta_z^{VS} - \beta_z^{VN}), \\
 f_{\pm 1}^{(1;2)} &= \pm i\sqrt{\frac{10}{3}}(\beta_x^{VS} - \beta_x^{VN} \pm i(\beta_y^{VS} - \beta_y^{VN})).
 \end{aligned} \tag{12.4a}$$

$$f_0^{(1;0)} = \frac{i}{\sqrt{3}} (5\beta_z^{VS} + 4\beta_z^{VN}), \quad (12.4d)$$

$$f_{\pm 1}^{(1;0)} = \mp \frac{i}{\sqrt{6}} (5\beta_x^{VS} + 4\beta_x^{VN} \pm i(5\beta_y^{VS} + 4\beta_y^{VN}));$$

$$f_0^{(2;1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{xzy}^A + \beta_{yxz}^A + 2\beta_{zxy}^A),$$

$$f_{\pm 1}^{(2;1)} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\beta_{yyx}^A - \beta_{zzx}^A \pm i(\beta_{xzy}^A - \beta_{zzy}^A)), \quad (12.4e)$$

$$f_{\pm 2}^{(2;1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{xyx}^A + \beta_{yxz}^A \mp i(\beta_{xzy}^A - \beta_{yyz}^A));$$

$$f_0^{(1;1)} = -i \beta_z^{VA}, \quad (12.4f)$$

$$f_{\pm 1}^{(1;1)} = \pm \frac{i}{\sqrt{2}} (\beta_x^{VA} \pm i\beta_y^{VA}).$$

$$f_0^{(0;1)} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\beta_{xzy}^A + \beta_{yxz}^A + \beta_{zxy}^A). \quad (12.4g)$$

Wie man den Gln. (12.4) entnimmt, berechnen sich die Komponenten der sich bei Reduktion ergebenden irreduziblen sphärischen Tensoren $f_q^{(t,\tau)}$ im allgemeinen jeweils nur aus den Komponenten eines der drei Anteile $\beta_{ijk}^B, \beta_{ijk}^N$ bzw. β_{ijk}^A . Eine Ausnahme bilden lediglich die Ausdrücke (12.4c und d), die stellen Linearkombinationen der Größen β_i^{VS} und β_i^{VN} dar. Dies läßt sich durch die Transformation

$$\begin{aligned} f_q^{(1S)} &= \frac{1}{3} (\sqrt{5} f_q^{(1;0)} + 2 f_q^{(1;2)}) \\ f_q^{(1N)} &= \frac{1}{3} (2 f_q^{(1;0)} - \sqrt{5} f_q^{(1;2)}) \end{aligned} \quad (12.5)$$

beheben. Dabei ist es für die weitere Rechnung von großem Nutzen, daß diese Transformation unitär gemacht werden konnte. Wegen dieser Eigenschaft der Transformation (12.5) wird die Unitarität der ursprünglichen Transformation (4.18) bei Einführung der irreduziblen sphärischen Tensoren $f_q^{(1S)}$ und $f_q^{(1N)}$ nicht zerstört. Da die Tensoren $f_q^{(1S)}$ und $f_q^{(1N)}$ die Größen β_i^{7S} und β_i^{7N} linear separat enthalten, ermöglichen sie es, die sich bei der Reduktion ergebenden irreduziblen Sätze insgesamt nicht mehr durch den Index τ , sondern durch ihr Symmetrieverhalten bezüglich einer Vertauschung der Indizes der zugehörigen kartesischen Komponenten zu unterscheiden. Wir ersetzen daher den Index τ entsprechend Gl. (12.5) allgemein durch einen Index σ , der die Werte S, N und A annehmen kann. Für den Zusammenhang zwischen den irreduziblen sphärischen Komponenten $f_q^{(t\sigma)}$ und den kartesischen Komponenten des β -Tensors schreiben wir in Anlehnung an Gl. (4.20) symbolisch

$$f_q^{(t\sigma)} = \sum_{ijk} \beta_{ijk} (ijk | \sigma t; q). \quad (12.6)$$

Die Koeffizienten $(ijk | \sigma t; q)$ sind in Tab. 12 aufgeführt.

$\text{Tab. } \frac{1}{2}$	x_{xx}	x_{xy}	x_{xz}	y_{xx}	y_{xy}	y_{yz}	z_{xx}	z_{yx}	z_{zz}	xyz	xyx	yyx	zyx	xyy	yyz	zxy	zyz	No. - Fa.
$f_0^{(1)S}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{15}}$
$f_1^{(1)S}$	-3 <i>i</i>	1	0	-1	- <i>i</i>	0	- <i>i</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{30}}$
$f_{-1}^{(1)S}$	3 <i>i</i>	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{30}}$
$f_0^{(2)N}$	0	0	- <i>i</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{12}}$
$f_1^{(2)N}$	0	-1	0	-1	-2 <i>i</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{24}}$
$f_{-1}^{(2)N}$	0	-1	0	-1	2 <i>i</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{24}}$
$f_0^{(3)A}$	0	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{12}}$
$f_1^{(3)A}$	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(3)A}$	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(3)A}$	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_1^{(3)A}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(3)A}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(4)A}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{2}$
$f_1^{(4)A}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_{-1}^{(4)A}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{8}}$
$f_0^{(4)A}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\times \frac{1}{\sqrt{6}}$

Durch Forderung der irreduziblen sphärischen Tensoren $f_{\alpha}^{(tG)}$ nehmen die Gln. (12.4) folgende Form an

$$\begin{aligned} f_0^{(3S)} &= -i\sqrt{\frac{5}{2}} (\beta_{zzz}^S - 3\beta_z^{VS}), \\ f_{\pm 1}^{(3S)} &= \pm i\sqrt{\frac{15}{8}} (\beta_{xzz}^S - \beta_x^{VS} \pm i(\beta_{yzz}^S - \beta_y^{VS})), \\ f_{\pm 2}^{(3S)} &= -i\sqrt{\frac{3}{4}} (\beta_{zzx}^S - \beta_{zzy}^S \pm i2\beta_{xyx}^S), \\ f_{\pm 3}^{(3S)} &= \pm i\sqrt{\frac{1}{8}} (\beta_{xxx}^S - 3\beta_{xyx}^S \pm i(\beta_{yyx}^S - 3\beta_{yxx}^S)); \end{aligned} \quad (12.6a)$$

$$\begin{aligned} f_0^{(4S)} &= i\sqrt{15} \beta_z^{VS}, \\ f_{\pm 1}^{(4S)} &= \mp i\sqrt{\frac{15}{2}} (\beta_x^{VS} \pm i\beta_y^{VS}); \end{aligned} \quad (12.7b)$$

$$\begin{aligned} f_0^{(2N)} &= \beta_{xyz}^N - \beta_{yxz}^N, \\ f_{\pm 1}^{(2N)} &= i\sqrt{\frac{3}{2}} (\beta_{yyx}^N - \beta_{zzx}^N \pm i(\beta_{xyx}^N - \beta_{zzy}^N)), \\ f_{\pm 2}^{(2N)} &= -\sqrt{\frac{3}{2}} (\beta_{zxy}^N \pm i(\beta_{xxz}^N - \beta_{yyz}^N)); \end{aligned} \quad (12.7c)$$

$$\begin{aligned} f_0^{(4N)} &= i\sqrt{12} \beta_z^{VN}, \\ f_{\pm 1}^{(4N)} &= \mp i\sqrt{6} (\beta_x^{VN} \pm i\beta_y^{VN}); \end{aligned} \quad (12.7d)$$

$$f_0^{(2A)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{xzy}^A + \beta_{yxz}^A + 2\beta_{zxy}^A),$$

$$f_{\pm 1}^{(2A)} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\beta_{yyx}^A - \beta_{zzx}^A \mp i(\beta_{xxy}^A - \beta_{zzy}^A)), \quad (12.7e)$$

$$f_{\pm 2}^{(2A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{xyx}^A + \beta_{yxz}^A \mp i(\beta_{xxz}^A - \beta_{yyz}^A));$$

$$f_0^{(1A)} = -i\beta_z^{VA}, \quad (12.7f)$$

$$f_{\pm 1}^{(1A)} = \pm \frac{i}{\sqrt{2}} (\beta_x^{VA} \mp i\beta_y^{VA});$$

$$f_0^{(0A)} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\beta_{xzy}^A + \beta_{yxz}^A + \beta_{zxy}^A). \quad (12.7g)$$

Die Komponenten $f_q^{(t\theta)}$ sind für die Beschreibung der Hyper-Lichtstreuung besonders geeignet, da sie es ermöglichen, die Beiträge der Anteile β_{ijk}^S , β_{ijk}^N und β_{ijk}^A zur Streuintensität getrennt zu berechnen. So verschwindet z.B. der Anteil β_{ijk}^A bei monochromatischer Einstrahlung, wie in Kap. 3 gezeigt wurde, mit ihm verschwinden daher auch die zugehörigen irreduziblen sphärischen Tensoren (12.7e - g). Das Entsprechende gilt für den Anteil β_{ijk}^N , wenn der β -Tensor bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch ist.

Wie bereits angedeutet, ist es mit Hilfe des in Abschnitt 4.2. angegebenen Verfahrens möglich, in Analogie zu den Gln. (11.2) auch den β -Tensor in irreduzible kartesische Bestandteile zu zerlegen. Darunter soll verstanden werden, daß wir den β -Tensor als eine Summe von kartesischen Tensoren dritter Stufe darstellen, die sich bei räumlichen Drehungen nicht ineinander transformieren. Darüber hinaus sollen die Komponenten jedes einzelnen der Summanden einem der irreduziblen sphärischen Tensoren zugeordnet werden kön-

nen. Wie man sieht, ist ein erster Schritt hierzu bereits durch die Zerlegung (12.2) getan. Daß sich die Komponenten β_{ijk}^S , β_{ijk}^N und β_{ijk}^A bei räumlichen Drehungen nicht ineinander transformieren, weist man mit Hilfe der Gl. (4.1) nach. Wir brauchen also nur noch die Tensoren β_{ijk}^S , β_{ijk}^N und β_{ijk}^A in ihre irreduziblen Bestandteile aufzuspalten.

Bei dem völlig symmetrischen Tensor β_{ijk}^S kennen wir bereits die Komponenten eines der irreduziblen Bestandteile. Es sind dies die vektoriellen Größen β_i^{VS} . Daß sie sich bei räumlichen Drehungen tatsächlich wie die Komponenten eines Vektors verhalten und daher einen irreduziblen Satz darstellen, erkennt man, wenn man Gl. (4.1) für $n = 3$ anschreibt, auf beiden Seiten über ein Indexpaar verjüngt und die Unitaritätsrelationen der Richtungskosinus benutzt. Um den zweiten irreduziblen Anteil von β_{ijk}^S zu finden, brauchen wir nach Abschn. 4.2. nur die Größen β_i^{VS} von den Komponenten β_{ijk}^S in einer Weise abzuziehen, daß der sich ergebende Tensor bei Verjüngung über Paare beliebiger Indizes verschwindet. Dazu bilden wir folgenden Ausdruck

$$\beta_{ijk}^{(3S)} = \beta_{ijk}^S - \delta_j^k \beta_i^{VS} - \delta_i^k \beta_j^{VS} - \delta_i^j \beta_k^{VS}. \quad (12.8)$$

Summieren wir den Tensor $\beta_{ijk}^{(3S)}$ über ein beliebiges Paar gleicher Indizes - wegen der Symmetrie von β_{ijk}^S können wir willkürlich die beiden letzten Indizes herausgreifen -, so ergibt sich unter Benutzung von Gl. (12.3a)

$$\sum_j \beta_{ijj}^{(3S)} = 5\beta_i^{VS} - 3\beta_i^{VS} - 2\beta_i^{VS} = 0. \quad (12.9)$$

Damit ist aber gezeigt, daß die Komponenten des Tensors $\beta_{ijk}^{(3S)}$ einen irreduziblen Tensor dritter Ordnung darstellen. Gleichzeitig ist aus den Gln. (12.8) und (12.9) der Grund für die Einführung des Faktors $\frac{1}{5}$ in Gl. (12.3a) ersichtlich. Fassen wir die drei letzten Summanden in Gl. (12.8) zu einem Tensor

$$\beta_{ijk}^{(1S)} = \delta_j^k \beta_i^{VS} + \delta_i^k \beta_j^{VS} + \delta_i^j \beta_k^{VS} \quad (12.10)$$

zusammen, so erhalten wir dadurch einen kartesischen Tensor dritter Stufe, dessen Komponenten sich bei räumlichen Drehungen jedoch wie die Komponenten eines Vektors transformieren. Die Ausdrücke (12.9) und (12.10) liefern daher die gesuchte Zerlegung des Tensors β_{ijk}^S in irreduzible kartesische Bestandteile. Es gilt

$$\beta_{ijk}^S = \beta_{ijk}^{(3S)} + \beta_{ijk}^{(1S)}. \quad (12.11)$$

Die Tensoren $\beta_{ijk}^{(3S)}$ und $\beta_{ijk}^{(1S)}$ besitzen 7 bzw. 3 unabhängige Komponenten. Daraus ergeben sich für β_{ijk}^S 10 unabhängige Komponenten, wie es sein muß.

Die Zerlegung des Tensors β_{ijk}^A in irreduzible kartesische Bestandteile ist nicht ganz so einfach. Wir kennen jedoch auch hier bereits in der Gestalt der Größen β_i^{VA} die Komponenten eines der irreduziblen Bestandteile. Diesen können wir von dem Tensor β_{ijk}^A abspalten, wenn wir die Größen β_i^{VA} von dem Tensor β_{ijk}^A in der Weise abziehen, daß der Tensor β_{ijk}^A über Paare beliebiger Indizes verjüngt null ergibt. Dies erreichen wir durch die Bildung des Ausdrucks

$$\beta_{ijk}^{A'} = \beta_{ijk}^A - \delta_i^j \beta_k^{VA} + \delta_i^k \beta_j^{VA}. \quad (12.12)$$

Verjüngen wir den Tensor $\beta_{ijk}^{A'}$ über die beiden vorderen Indizes unter Benutzung der Gl. (12.3c), so ergibt sich

$$\sum_i \beta_{iik}^{A'} = 2\beta_k^{VA} - 2\beta_k^{VA} = 0. \quad (12.13)$$

Bei Verjüngung über den ersten und den dritten Index erhalten wir ebenfalls

$$\sum_i \beta_{iji}^{A'} = -2\beta_j^{VA} + 2\beta_j^{VA} = 0. \quad (12.14)$$

bei Verjüngung über die beiden letzten Indizes verschwindet der Tensor $\beta_{ijk}^{A'}$ ohnedies, da bereits die Komponenten β_{ijk}^A wegen der Antisymmetrie des Tensors β_{ijk}^A bezüglich der beiden letzten Indizes verschwinden. Damit haben wir gezeigt, daß der Tensor $\beta_{ijk}^{A'}$ keinen vektoriellen Anteil mehr enthält. Für den abgespaltenen vektoriellen Anteil führen wir die Bezeichnung

$$\beta_{ijk}^{(1A)} = \delta_i^j \beta_k^{VA} - \delta_i^k \beta_j^{VA} \quad (12.15)$$

ein. Der Tensor $\beta_{ijk}^{A'}$ kann jedoch noch kein irreduzibler Bestandteil des Tensors β_{ijk}^A sein, da dieser nach Gl. (12.7g) noch einen isotropen Anteil enthält.

Um dies zu untersuchen, betrachten wir ganz allgemein die Transformationseigenschaften des Tensors β_{ijk}^A gegenüber räumlichen Drehungen. Hierfür gilt nach Gl. (4.1)

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^A = & \sum_{\bar{i}\bar{j}\bar{k}} \beta_{\bar{i}\bar{j}\bar{k}}^A D_{\bar{i}i} D_{\bar{j}j} D_{\bar{k}k} \\ & - \sum_{\bar{j} < \bar{k}, \bar{i}} \beta_{\bar{i}\bar{j}\bar{k}}^A D_{\bar{i}i} (D_{\bar{j}j} D_{\bar{k}k} - D_{\bar{k}j} D_{\bar{j}k}). \end{aligned} \quad (12.16)$$

Das zweite Gleichheitszeichen folgt aus der Antisymmetrie des Tensors β_{ijk}^A . Bedenkt man nun, daß für eine Matrix, deren Determinante gleich eins ist, jedes Element gleich dem zugehörigen algebraischen Komplement ist, so kann man weiter schreiben

$$\beta_{ijk}^A = \sum_{\bar{s}\bar{k}} \beta_{\bar{i}\bar{j}\bar{k}}^A (-1)^{s+\bar{s}} D_{\bar{i}i} D_{\bar{s}s}, \quad (12.17)$$

wobei die Indizes s und $\bar{s}$ durch die Ungleichungen

$$j \neq s \neq k \quad \text{und} \quad \bar{j} \neq \bar{s} \neq \bar{k} \quad (j < k, \bar{j} < \bar{k}) \quad (12.18)$$

definiert sind.^{†)} Die Komponenten des Tensors β_{ijk}^A

^{†)} Zur Berechnung des Faktors $(-1)^{s+\bar{s}}$ ist $x = 1$, $y = 2$ und $z = 3$ zu setzen.

transformieren sich also bei räumlichen Drehungen wie die Komponenten eines kartesischen Tensors zweiter Stufe. Mit Hilfe der Ungleichungen (12.18) können wir dem Tensor β_{ijk}^A einen kartesischen Tensor zweiter Stufe zuordnen, dessen Komponenten durch

$$\beta_{is}^A = (-1)^s \beta_{ijk}^A \quad \text{mit } j+s+k (j < k) \quad (12.19)$$

definiert sind. Gl. (12.17) geht dadurch in

$$\beta_{is}^A = \sum_{\bar{i} \bar{s}} \beta_{\bar{i} \bar{s}}^A D_{\bar{i} i} D_{\bar{s} s} \quad (12.20)$$

über.

Die irreduziblen Bestandteile des Tensors β_{is}^A und damit auch des Tensors β_{ijk}^A können wir nun einfach wie beim gewöhnlichen Polarisierbarkeitstensor mit Hilfe der Gln. (11.2a) berechnen.

Für den Isotropieanteil $\beta_{ijk}^{(0A)}$ des Tensors β_{ijk}^A erhalten wir dadurch den Ausdruck

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^{(0A)} &= \beta_{is}^{(0A)} = \frac{1}{3} \delta_i^s \sum_s \beta_{ss}^{(0A)} \\ &= \delta_i^s \frac{1}{3} (\beta_{xx}^{(0A)} + \beta_{yy}^{(0A)} + \beta_{zz}^{(0A)}) \\ &= \delta_i^s \frac{1}{3} (-\beta_{xyz}^A + \beta_{yxz}^A - \beta_{zxy}^A) \quad (12.21) \\ &= \delta_i^s \frac{1}{3} (\beta_{xzy}^A + \beta_{yxz}^A + \beta_{zyx}^A). \end{aligned}$$

Benutzen wir den antisymmetrischen Einheitstensor ϵ_{ijk} , so können wir Gl. (12.21) umformen in

$$\beta_{ijk}^{(0A)} = -\frac{1}{6} \sum_{\bar{i} \bar{j} \bar{k}} \epsilon_{\bar{i} \bar{j} \bar{k}} \beta_{\bar{i} \bar{j} \bar{k}}^A \quad (12.22)$$

Summieren wir den Tensor $\beta_{ijk}^{(0A)}$ über die Betragsquadrate seiner Komponenten, so erhalten wir folgenden

Zusammenhang zwischen den Gln. (12.22) und (12.7g)

$$\sum_{ijk} |\beta_{ijk}^{(0A)}|^2 = 6 |\beta_{ijk}^{(0A)}|^2 = 1 f_0^{(0A)2}, \quad (12.23)$$

wie es sein muß.

Den vektoriellen Anteil des Tensors β_{ijk}^A kennen wir bereits. Wie man den Gln. (11.2a) entnimmt, muß für ihn die Beziehung

$$\beta_{ijk}^{(1A)} = \beta_{is}^{(1A)} = \frac{1}{2} (\beta_{is}^A - \beta_{si}^A) \quad (12.24)$$

gelten. Setzt man hier Gl. (12.19) ein, so ergibt sich, wie man komponentenweise nachprüfen kann, Gl. (12.15).

Für den irreduziblen Anteil zweiter Ordnung des Tensors β_{is}^A gilt nach Gl. (11.2b)

$$\beta_{is}^{(2A)} = \beta_{is}^A - \beta_{is}^{(0A)} - \beta_{is}^{(1A)}. \quad (12.25)$$

Wir erhalten daher für den irreduziblen Anteil zweiter Ordnung des Tensors β_{ijk}^A den Ausdruck

$$\beta_{ijk}^{(2A)} = \beta_{ijk}^A - \beta_{ijk}^{(0A)} - \beta_{ijk}^{(1A)}. \quad (12.26)$$

Nach Gl. (11.2a) muß der Tensor $\beta_{is}^{(2A)}$ die Beziehung

$$\beta_{is}^{(2A)} = \beta_{si}^{(2A)} \quad (12.27)$$

erfüllen. Setzt man hier Gl. (12.19) ein, so kann man unter Benutzung des Sachverhalts, daß $\beta_{ijk}^{(2A)}$ bei Vertauschung über Paare beliebiger Indizes verschwindet, zeigen, daß diese Beziehung auch für die entsprechenden Komponenten des Tensors $\beta_{ijk}^{(2A)}$ erfüllt ist.

Wir können damit die irreduziblen kartesischen Bestandteile des Tensors β_{ijk}^A zusammenfassend anschreiben.

Sie lauten

$$\beta_{ijk}^{(0A)} = -\frac{1}{6} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \beta_{ijk}, \quad (12.28a)$$

$$\beta_{ijk}^{(1A)} = \delta_i^j \beta_k^{VA} - \delta_i^k \beta_j^{VA}, \quad (12.28b)$$

$$\beta_{ijk}^{(2A)} = \beta_{ijk}^A - \beta_{ijk}^{(0A)} - \beta_{ijk}^{(1A)}, \quad (12.28c)$$

mit

$$\beta_{ijk}^A = \beta_{ijk}^{(0A)} + \beta_{ijk}^{(1A)} + \beta_{ijk}^{(2A)}. \quad (12.28d)$$

Die Zerlegung des Tensors β_{ijk}^N in irreduzible kartesische Bestandteile finden wir, wenn wir ihn in folgender Weise als eine Summe zweier Tensoren anschreiben.⁺)

$$\beta_{ijk}^N = B_{ijk} + C_{ijk}, \quad (12.29a)$$

$$\text{mit } B_{ijk} = \frac{1}{3} (\beta_{ijk}^{(+)} - \beta_{jik}^{(+)}), \quad (12.29b)$$

$$C_{ijk} = \frac{1}{3} (\beta_{ijk}^{(+)} - \beta_{kji}^{(+)}). \quad (12.29c)$$

Wie man sieht, ist B_{ijk} antisymmetrisch bezüglich des ersten und zweiten Index, C_{ijk} dagegen bezüglich des ersten und dritten Index. Außerdem besteht zwischen den beiden Tensoren die Beziehung

$$C_{ijk} = \frac{1}{3} (\beta_{ijk}^{(+)} - \beta_{kji}^{(+)}) = \frac{1}{3} (\beta_{ikj}^{(+)} - \beta_{kij}^{(+)}) = B_{ikj}, \quad (12.30)$$

so daß es genügt, nur einen der beiden Tensoren, z.B. B_{ijk} zu betrachten. Wegen der Antisymmetrie verläuft

⁺) $\beta_{ijk}^{(+)}$ wurde in Gl. (12.1d) definiert.

nun die Zerlegung des Tensors B_{ijk} völlig analog zu der des Tensors β_{ijk}^A . Man braucht nur zu berücksichtigen, daß sich die Antisymmetrie bei dem Tensor B_{ijk} statt auf die beiden letzten auf die beiden ersten Indizes bezieht. Für den Isotropieanteil erhalten wir den Ausdruck

$$B_{ijk}^{(0)} = \frac{1}{3} |\varepsilon_{ijk}| (-B_{y_2 x} + B_{x_2 y} - B_{x y_2}) = 0. \quad (12.31)$$

Er verschwindet wegen Gl. (12.29b) und Gl. (12.1d). Wir brauchen also nur den vektoriellen Anteil von B_{ijk} abspalten. Dies ergibt analog zu Gl. (12.12)

$$B_{ijk}^{(2)} = B_{ijk} - \delta_j^k \beta_i^{VN} + \delta_i^k \beta_j^{VN}. \quad (12.32)$$

Führen wir dies auch für den Tensor C_{ijk} durch, so erhalten wir für den irreduziblen Anteil zweiter Ordnung des Tensors β_{ijk}^N insgesamt den Ausdruck

$$\beta_{ijk}^{(2N)} = \beta_{ijk}^N - 2 \delta_j^k \beta_i^{VN} + \delta_i^k \beta_j^{VN} + \delta_i^j \beta_k^{VN}. \quad (12.33)$$

Für den vektoriellen Anteil des Tensors β_{ijk}^N ergibt sich hieraus

$$\beta_{ijk}^{(1N)} = 2 \delta_j^k \beta_i^{VN} - \delta_i^k \beta_j^{VN} - \delta_i^j \beta_k^{VN}. \quad (12.34)$$

Damit sind wir nun in der Lage, die gesamte Zerlegung des β -Tensors in irreduzible kartesische Bestandteile anzuschreiben. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
 \beta_{ijk}^{(1S)} &= \delta_j^k \beta_i^{VS} + \delta_i^k \beta_j^{VS} + \delta_i^j \beta_k^{VS}, \\
 \beta_{ijk}^{(3S)} &= \beta_{ijk}^S - \beta_{ijk}^{(1S)}, \\
 \beta_{ijk}^{(1N)} &= 2\delta_j^k \beta_i^{VN} - \delta_i^k \beta_j^{VN} - \delta_i^j \beta_k^{VN}, \\
 \beta_{ijk}^{(2N)} &= \beta_{ijk}^N - \beta_{ijk}^{(1N)}, \\
 \beta_{ijk}^{(0A)} &= -\frac{1}{6} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \beta_{ijk}, \\
 \beta_{ijk}^{(1A)} &= \delta_i^j \beta_k^{VA} - \delta_i^k \beta_j^{VA}, \\
 \beta_{ijk}^{(2A)} &= \beta_{ijk}^A - \beta_{ijk}^{(0A)} - \beta_{ijk}^{(1A)},
 \end{aligned} \tag{12.35}$$

mit

$$\beta_{ijk} = \sum_{t\sigma} \beta_{ijk}^{(t\sigma)}. \tag{12.36}$$

Wegen der Unitarität der Transformation (12.6) besteht zwischen den kartesischen Komponenten des β -Tensors und den irreduziblen sphärischen Komponenten die Normierungsbedingung

$$\sum_{ijk} |\beta_{ijk}|^2 = \sum_{t, A, \sigma} |f_q^{(t, \sigma)}|^2 \tag{12.37}$$

Da die irreduziblen kartesischen Bestandteile des β -Tensors voneinander unabhängig sind, können wir uns vorstellen, daß von den Summanden auf der rechten Seite der Gl. (12.36) jeweils alle bis auf einen verschwinden. Es folgen daher aus Gl. (12.37) für die einzelnen irreduziblen kartesischen Bestandteile die Normierungsbedingungen

$$\sum_{ijk} |\beta_{ijk}^{(t, \sigma)}|^2 = \sum_q |f_q^{(t, \sigma)}|^2. \tag{12.38}$$

12.2. Die Summation über die magnetischen Niveaus

In diesem und in den folgenden Abschnitten wollen wir uns darauf beschränken, den experimentell wichtigen Fall der Einstrahlung mit quasinomochromatischem Licht zu untersuchen. Da unter dieser Voraussetzung der β -Tensor hinsichtlich der beiden letzten Indizes symmetrisch wird, wie in Kap. 3 gezeigt wurde, wollen wir für die weiteren Untersuchungen $\beta_{ijk}^A = 0$ setzen. Es ist jedoch bei Bedarf ohne größere Schwierigkeiten möglich, die erhaltenen Ergebnisse auf den Fall $\beta_{ijk}^A \neq 0$ zu verallgemeinern.

Wie aus Abschn. 3.2.2. hervorgeht, wird die Intensität von Hyper-Ramanbanden molekularer Gase für bestimmte Einstrahlungs- und Beobachtungsrichtungen sowie für bestimmte Polarisationsarten des eingestrahnten Lichts durch Ausdrücke der Art

$$\sum_{mm'} (\beta_{ijk})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{i'j'k'})_{F'm'}^{Fm*} \quad (12.39)$$

beschrieben. Besondere Bedeutung hat dabei der Fall $i = i', j = j', k = k'$, auf den wir uns zunächst beschränken wollen, d.h. wir wollen die Ausdrücke

$$\sum_{mm'} |(\beta_{ijk})_{F'm'}^{Fm}|^2 \quad (12.40)$$

berechnen. Von diesen gibt es, da sie von einer beliebigen Vertauschung der Koordinatenachsen als auch von einer Permutation der beiden letzten Indizes ($\beta_{ijk}^A = 0$) unabhängig sein müssen nur vier verschiedene, nämlich mit $i = j = k$, $i = j \neq k$, $i \neq j = k$ und $i \neq j \neq k \neq i$. Die Berechnung dieser Ausdrücke läßt sich mit Hilfe der Gln. (5.8) und (5.9) und der Tabelle 12 durchführen. Wir erhalten

$$\sum_{mm'} |(\beta_{iii})_{F'm'}^{Fm}|^2 = \frac{2}{35} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{5} (L^{(1S)})_{F'}^F, \quad (12.41a)$$

$$\begin{aligned} \sum_{mm'} |(\beta_{ijj})_{F'm'}^{Fm}|^2 &= \frac{4}{105} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{15} (L^{(2N)})_{F'}^F \\ &+ \frac{1}{45} (L^{(1S)})_{F'}^F + \frac{1}{9} (L^{(1N)})_{F'}^F + \frac{2\sqrt{5}}{45} (L^{(1SN)})_{F'}^F, \end{aligned} \quad (12.41b)$$

$$\begin{aligned} \sum_{mm'} |(\beta_{ijk})_{F'm'}^{Fm}|^2 &= \frac{4}{105} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{60} (L^{(2N)})_{F'}^F \\ &+ \frac{1}{45} (L^{(1S)})_{F'}^F + \frac{1}{36} (L^{(1N)})_{F'}^F - \frac{\sqrt{5}}{45} (L^{(1SN)})_{F'}^F, \end{aligned} \quad (12.41c)$$

$$\sum_{mm'} |(\beta_{ijk})_{F'm'}^{Fm}|^2 = \frac{1}{42} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{15} (L^{(2N)})_{F'}^F. \quad (12.41d)$$

Hierbei wurde

$$\begin{aligned} (L^{(1SN)})_{F'}^F &= \operatorname{Re} \{ (f^{(1S)})_{F'}^F (f^{(1N)})_{F'}^F \} \\ &= \cos \chi_{F'}^F \sqrt{(L^{(1S)})_{F'}^F (L^{(1N)})_{F'}^F} \end{aligned} \quad (12.42a)$$

gesetzt. $\chi_{F'}^F$ ist der Phasenwinkel zwischen den reduzierten Matrixelementen $(f^{(1S)})_{F'}^F$ und $(f^{(1N)})_{F'}^F$. Ist der β -Tensor reell, wie dies meist der Fall ist, so gilt

$$(L^{(1SN)})_{F'}^F = \sqrt{(L^{(1S)})_{F'}^F (L^{(1N)})_{F'}^F}. \quad (12.42b)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise ist es für die weiteren Untersuchungen zweckmäßig, die vektoriellen Anteile der Ausdrücke (12.41b und c) zusammenzufassen.

Wir setzen daher

$$(L^{(1I)})_{F'}^F = (L^{(1S)})_{F'}^F + 5 (L^{(1N)})_{F'}^F + 2\sqrt{5} (L^{(1SN)})_{F'}^F, \quad (12.43a)$$

$$(L^{(1II)})_{F'}^F = (L^{(1S)})_{F'}^F + \frac{5}{4} (L^{(1N)})_{F'}^F - \sqrt{5} (L^{(1SN)})_{F'}^F. \quad (12.43b)$$

Da $(L^{(1SN)})_{F'}^F$ die Extremwerte $\pm \sqrt{(L^{(1S)})_{F'}^F (L^{(1N)})_{F'}^F}$ besitzt, gilt

$$(L^{(1I)})_{F'}^F \geq (\sqrt{(L^{(1S)})_{F'}^F} - \sqrt{5(L^{(1N)})_{F'}^F})^2 \geq 0, \quad (12.44a)$$

$$(L^{(1II)})_{F'}^F \geq (\sqrt{(L^{(1S)})_{F'}^F} - \frac{1}{2}\sqrt{5(L^{(1N)})_{F'}^F})^2 \geq 0. \quad (12.44b)$$

Daraus folgt, daß die Linienstärken $(L^{(1I)})_{F'}^F$ und $(L^{(1II)})_{F'}^F$ stets positiv sind. Dies ist wesentlich, da andernfalls die Ausdrücke (12.41b und c) negativ werden könnten, was zu einem Widerspruch führen würde.

Im Grenzfall $\beta_{ijk}^N = 0$, also für einen völlig symmetrischen β -Tensor geht Gl. (12.41) über in

$$\sum_{mm'} |(\beta_{iii})_{F'm'}^F|^2 = \frac{2}{35} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{5} (L^{(1S)})_{F'}^F, \quad (12.45a)$$

$$\sum_{mm'} |(\beta_{ijj})_{F'm'}^F|^2 \quad (12.45b)$$

$$= \sum |(\beta_{ijj})_{F'm'}^F|^2 = \frac{4}{105} (L^{(3S)})_{F'}^F + \frac{1}{45} (L^{(1S)})_{F'}^F,$$

$$\sum_{mm'} |(\beta_{ijk})_{F'm'}^F|^2 = \frac{1}{42} (L^{(3S)})_{F'}^F. \quad (12.45c)$$

Auf die Berechnung der gemischten Ausdrücke (12.39) werden wir hier nicht eingehen. Wir werden dies jedoch bei Bedarf später nachholen.

Wie man den Gln. (12.41) entnimmt, besteht die Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt bei Einstrahlung mit quasimonochromatischem Licht aus einer Überlagerung von fünf Anteilen in Form der Linienstärken $(L^{(3S)})_{F'}^F$, $(L^{(1S)})_{F'}^F$, $(L^{(2N)})_{F'}^F$, $(L^{(1N)})_{F'}^F$ und $(L^{(1SN)})_{F'}^F$. Von diesen verschwinden im Falle der Symmetrie des β -Tensors die letzten drei. Diese Aussagen ändern sich nicht, wie man aus Tab. 12 entnimmt, wenn man die gemischten Ausdrücke (12.39) in die Betrachtung miteinbezieht. Je nach ihrer Ordnung und ihrem Symmetrieverhalten wollen wir für die genannten Linienstärken die bezeichneten symmetrische bzw. nichtsymmetrische (asymmetrische) Anisotropie erster, zweiter bzw. dritter Ordnung einführen.

12.3. Die Matrixelemente der Linienstärken

Im Falle des symmetrischen Kreisels bekommen wir für die Matrixelemente der Linienstärken bezüglich der Rotationsquantenzahlen nach Gl. (6.16) die Ausdrücke

$$(L^{(t,\sigma)})_{v,j,k'}^{v,j,k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -k' & q & k \end{pmatrix}^2 |(f_{\bar{q}}^{(t,\sigma)})_{v'}^v|^2, \quad (12.46a)$$

$$t = 1, 2, 3; \sigma = S, N;$$

$$\text{und} \quad (12.46b)$$

$$(L^{(4SN)})_{v,j,k'}^{v,j,k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -k' & q & k \end{pmatrix}^2 \operatorname{Re} \{ (f_{\bar{q}}^{(4S)})_{v'}^v (f_{\bar{q}}^{(4N)})_{v'}^{v*} \}.$$

Bei Benutzung der Kombinationen $f_{|q|}^{(t,\sigma)+}$ und $f_{|q|}^{(t,\sigma)-}$ gehen diese Ausdrücke nach Gl. (6.20) über in $\dagger$)

$$(L^{(t,\sigma)})_{v,j,k'}^{v,j,k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & t & j \\ -k' & q & k \end{pmatrix}^2 \quad (12.47a)$$

$$\frac{1}{2} [|(f_{|q|}^{(t,\sigma)+})_{v'}^v|^2 + |(f_{|q|}^{(t,\sigma)-})_{v'}^v|^2 \pm 2 \operatorname{Im} \{ (f_{|q|}^{(t,\sigma)-})_{v'}^v (f_{|q|}^{(t,\sigma)+})_{v'}^{v*} \}],$$

$$t = 1, 2, 3; \sigma = S, N;$$

und

$$(L^{(4SN)})_{v,j,k'}^{v,j,k} = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -k' & q & k \end{pmatrix}^2 \quad (12.47b)$$

$$\frac{1}{2} [\operatorname{Re} \{ (f_{|q|}^{(4S)+})_{v'}^v (f_{|q|}^{(4N)+})_{v'}^{v*} + (f_{|q|}^{(4S)-})_{v'}^v (f_{|q|}^{(4N)-})_{v'}^{v*} \} \\ \pm \operatorname{Im} \{ (f_{|q|}^{(4S)-})_{v'}^v (f_{|q|}^{(4N)+})_{v'}^{v*} - (f_{|q|}^{(4S)+})_{v'}^v (f_{|q|}^{(4N)-})_{v'}^{v*} \}].$$

Kann man voraussetzen, daß die Matrixelemente der molekülfesten Komponenten des β -Tensors reell sind, so verschwinden die Terme $\operatorname{Im} \{ \dots \}$.

Die Linienstärken für den asymmetrischen Kreisels sind nach Gl. (6.17) Linearkombinationen der Ausdrücke (12.46) bzw. (12.47).

$\dagger$) Bezgl. der Vorzeichen des Terms $\operatorname{Im} \{ \dots \}$ siehe Gl. (6.20).

Da es sich sowohl beim β -Tensor und als auch beim elektrischen Dipolmoment um einen Tensor ungerader Stufe handelt, stimmen sie nach Gl. (8.2) in ihrem Transformationsverhalten gegenüber einer Inversion überein. Daraus folgt, daß sich die irreduziblen Anteile erster Ordnung des β -Tensors und das elektrische Dipolmoment gegenüber sämtlichen Operationen der Drehspiegelungsgruppe äquivalent verhalten. Die Beiträge, welche die Linienstärken erster Ordnung zu einer Hyper-Ramanbande leisten, besitzen daher, wie durch die Gln. (12.46) und (12.47) bestätigt wird, dieselbe Rotationsstruktur wie die zu dem betrachteten Schwingungsübergang gehörige Infrarotbande. Darüber hinaus stimmen aus demselben Grund auch die Schwingungsauswahlregeln für die Linienstärken erster Ordnung mit denen für Infrarotbanden überein. Die Linienstärken erster Ordnung verschwinden daher für Schwingungsübergänge, deren Infrarotbanden verboten sind. Handelt es sich andererseits um Schwingungsübergänge, deren Infrarotspektren erlaubt sind, überwiegen aber die Anisotropieanteile erster Ordnung des β -Tensors diejenigen höherer Ordnung, so wird das Hyper-Ramanspektrum keine neue Information bringen.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen den irreduziblen Anteilen zweiter Ordnung des β - und des α -Tensors muß diese Aussage eingeschränkt werden; denn der α -Tensor ist in Gegensatz zum β -Tensor ein Tensor gerader Stufe. Die beiden irreduziblen Anteile stimmen daher zwar in ihrem Verhalten gegenüber Drehungen überein, sie unterscheiden sich aber bezüglich der Spiegelungen und der Inversion. Daraus folgt einerseits, daß die Beiträge, welche die zugehörigen Linienstärken zur Streuintensität liefern, dieselbe Rotationsstruktur besitzen. Andererseits aber kann man daraus entnehmen, daß sich die zugehörigen Linienstärken bei Punktgruppen, welche Spiegelebenen enthalten, in den Schwingungsauswahlregeln unterscheiden. Bei Punktgruppen, welche

ein Inversionszentrum besitzen, gilt sogar ein Ausschließungsprinzip, d.h. es sind Übergänge, die im gewöhnlichen Ramaneffekt erlaubt sind, im Hyper-Ramaneffekt verboten.

Eine wesentlich neue Information gegenüber Infrarot- und Ramanspektren bringt die Anisotropie dritter Ordnung. Erstens ist die Rotationsstruktur ihres Beitrags zur Streuintensität eine andere, wie wir sie bei Infrarot- und Ramanspektren vorfanden. Darüberhinaus aber bringt sie hinsichtlich Schwingungsauswahlregeln eine wesentliche Ergänzung der Infrarot- und Ramanspektren (siehe Kap. 8). Letzteres gilt zwar zum Teil auch für die Anisotropie zweiter Ordnung. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei monochromatischer Einstrahlung kein Isotropieanteil vorhanden ist. Dies erklärt das Fehlen einer ausgeprägten Hyper-Rayleigh-Linie bzw. eines ausgeprägten Q-Zweiges in den Hyper-Raman-Spektren, wie man es von den Ramanspektren her gewohnt ist. Aus diesem Grunde erscheint es als sehr irreführend, daß von verschiedenen Autoren (/35, 38, 39, 40/) in Zusammenhang mit der Hyper-Ramanstreuung doch von einem isotropen Anteil gesprochen wird. Gemeint scheint dabei stets der anisotrope Anteil erster Ordnung, also der vektorielle Anteil des β -Tensors zu sein.

12.4. Rotationsauswahlregeln für Hyper-Ramanbanden

Ähnlich wie beim gewöhnlichen Ramaneffekt gelten beim Hyper-Ramaneffekt für die verschiedenen Anteile, aus denen sich nach Abschnitt 12.2. und 3. die Streuintensität zusammensetzt, verschiedene Sätze von Rotationsauswahlregeln.

Für die anisotropen Anteile erster Ordnung $(L^{(1S)})_F$, $(L^{(1N)})_F$ und $(L^{(1SN)})_F$, gelten dieselben Auswahlregeln wie für Infrarot-Banden.^{†)} Sie finden sich in Kap. 10 und brauchen daher hier nicht wiederholt zu werden.

Für die Anisotropie zweiter Ordnung des β -Tensors gelten dieselben Rotationsauswahlregeln, wie sie sich in Abschn. 11.4. für die Anisotropie zweiter Ordnung des α -Tensors finden.

Für die Anisotropie dritter Ordnung gelten nach Kap. 7 die Rotationsauswahlregeln

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3; \quad J + J' \geq 3 \quad (12.48)$$

$$\Delta k = \bar{q} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \quad (12.49)$$

Die Auswahlregeln für $\bar{q}$ hängen davon ab, für welches $\bar{q}$ die Matrixelemente der molekülfesten Komponenten bei dem betrachteten Schwingungsübergang nicht verschwinden. Für $k = k' = 0$ also z.B. für die nichtentarteten Schwingungsbanden linearer Moleküle folgt aus Gl. (7.4) für die Quantenzahl J die Einschränkung

$$k = k' = 0 \Rightarrow \Delta J = \pm 1, \pm 3. \quad (12.50)$$

Hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl gilt für die irreduziblen sphärischen Komponenten dritter Ordnung des β -Tensors die Auswahlregel

$$\Delta m = q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \quad (12.51)$$

12.5. Depolarisationsgrade

12.5.1. Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht

Wir wählen Beobachtungs- und Einstrahlungsrichtung wie in Abschnitt 11.5. Dann gilt für den Depolarisa-

^{†)} In der Arbeit /37/ von STANTON werden diese Auswahlregeln nicht erwähnt. Sie sind zwar formal in den Auswahlregeln für $(L^{(3S)})_F$ enthalten. Zum Verständnis der Rotationsstruktur einer Bande ist aber gerade die Unterscheidung der Beiträge der Anteile verschiedener Ordnung des β -Tensors wesentlich. Dies wurde von STANTON nicht beachtet.

tionsgrad

$$\varrho^{(2\omega)} = \frac{\sum_{mm'} |(\mu_z^{(2\omega)})_{F'm'}^F|^2}{\sum_{mm'} |(\mu_y^{(2\omega)})_{F'm'}^F|^2} \quad (12.52)$$

Unter der Annahme, daß das eingestrahelte Licht linear in Richtung der y-Achse polarisiert ist, wird daraus

$$\begin{aligned} \varrho_l^{(2\omega)} &= \frac{\sum_{mm'} |(\beta_{zyy})_{F'm'}^F|^2}{\sum_{mm'} |(\beta_{yyy})_{F'm'}^F|^2} \\ &= \frac{12(L^{(3S)})_{F'}^F + 24(L^{(2N)})_{F'}^F + 7(L^{(4I)})_{F'}^F}{18(L^{(3S)})_{F'}^F + 63(L^{(4S)})_{F'}^F} \end{aligned} \quad (12.53)$$

Hier wurden die Gln. (12.41) und (12.43) benutzt. Verschwindet der Anteil β_{ijk}^N , so wird daraus

$$\varrho_l^{(2\omega)S} = \frac{12(L^{(3S)})_{F'}^F + 7(L^{(4S)})_{F'}^F}{18(L^{(3S)})_{F'}^F + 63(L^{(4S)})_{F'}^F} \quad (12.54)$$

Die Depolarisationsgrade $\varrho_1^{(2\omega)}$ und $\varrho_1^{(2\omega)S}$ besitzen je nachdem welche der Linienstärken überwiegt, die Grenzwerte⁺)

$$0 \leq \varrho_1^{(2\omega)} \leq \infty, \quad (12.55a)$$

$$\frac{1}{9} \leq \varrho_1^{(2\omega)S} \leq \frac{2}{3}. \quad (12.55b)$$

Für die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades gilt, wie bereits in Abschn. 11.7. ausgeführt wurde, Gl. (11.35). Explizit unter Benutzung der Linienstärken wird die Richtungsabhängigkeit in Gl. (12.73c) angegeben.

⁺) Die Grenzwerte für den Fall eines völlig symmetrischen β -Tensors, die in Gl. (12.55b) angegeben sind, stimmen mit denjenigen überein, die von CYVIN et al. /35/ mit Hilfe einer räumlichen Mittelung klassischer Art errechnet wurden.

12.5.2. Einstrahlung mit elliptisch polarisiertem Licht

Wir wählen dieselbe Streuanordnung wie in Abschn. 11.5. Dann ist der Depolarisationsgrad wiederum durch Gl. (12.52) gegeben. Um Zähler und Nenner dieser Gleichung für rechtselliptisch polarisiertes Licht, wie es in Abschnitt 11.5. beschrieben wird, zu berechnen, ist es am einfachsten, den β -Tensor der Transformation (3.117) zu unterwerfen. Dann erhalten wir für die Komponenten des Übergangsmoments in Anlehnung an Gl. (3.120) die Ausdrücke

$$(\mu_{\tau}^{(2\omega)})_{F'm'}^{Fm} = \frac{1}{2(1+q^2)} \left\{ a^2 (\beta_{\tau xx})_{F'm'}^{Fm} - (\beta_{\tau yy})_{F'm'}^{Fm} - 2ia (\beta_{\tau xy})_{F'm'}^{Fm} \right\} \varepsilon_1 \varepsilon_1. \quad (12.56)$$

$\tau = x, y, z$

Die Betragsquadrate dieser Größen lauten (siehe Gl. (3.121))

$$\begin{aligned} & |(\mu_{\tau}^{(2\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2 \\ &= \frac{1}{4(1+q^2)^2} \left\{ a^4 |(\beta_{\tau xx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{\tau yy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 4a^2 |(\beta_{\tau xy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\ &\quad - a^2 [(\beta_{\tau xx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{\tau yy})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \\ &\quad - 2ia^3 [(\beta_{\tau xx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{\tau xy})_{F'm'}^{Fm*} - cc] \\ &\quad \left. - 2ia [(\beta_{\tau yy})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{\tau xy})_{F'm'}^{Fm} - cc] \right\} I_0^2 \left(\frac{2\pi}{c} \right)^2. \end{aligned} \quad (12.57)$$

Summieren wir diese Ausdrücke über die magnetischen Niveaus, so verschwinden die letzten zwei Terme auf der rechten Seite, wie man mit Hilfe von Tab. 12 nachprüft. Wir können daher schreiben

$$\sum_{mm'} |(\mu_r^{(2\omega)})_{F'm'}^{Fm}|^2 \quad (12.58)$$

$$= \frac{1}{4(1+a^2)^2} \sum_{mm'} \left\{ a^4 |(\beta_{rxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{ryy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \right. \\ \left. + 4a^2 |(\beta_{rxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 - a^2 [(\beta_{rxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{ryy})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \right\} I_0^2 \left(\frac{2\pi}{c} \right)^2$$

Für die ersten drei Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung können wir das Ergebnis der magnetischen Summation aus Gl. (12.41) entnehmen. Für den letzten Term erhalten wir aus Tab. 12

$$\sum_{mm'} [(\beta_{rxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{ryy})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \\ = \sum_{mm'} [(\beta_{yxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{yyy})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \\ = -\frac{2}{35} (L^{(3S)})_{F'} + \frac{2}{15} (L^{(1S)})_{F'} + \frac{2}{15} \sqrt{5} (L^{(1SN)})_{F'} \quad (12.59a)$$

und

$$\sum_{mm'} [(\beta_{zxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{zyy})_{F'm'}^{Fm*} + cc] \\ = -\frac{2}{105} (L^{(3S)})_{F'} - \frac{2}{15} (L^{(2N)})_{F'} + \frac{2}{45} (L^{(1I)})_{F'} \quad (12.59b)$$

Setzen wir diese Ausdrücke zusammen mit den Gln. (12.41) in Gl. (12.58) ein, und Gl. (12.58) wiederum in Gl. (12.52), so erhalten wir für den Depolarisationsgrad

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^{(2\omega)} & \quad (12.60) \\ = & \left\{ 12(a^4 + 3a^2 + 1)(L^{(3S)})_{F'} + 21(a^4 + 6a^2 + 1)(L^{(2N)})_{F'} + 7(a^2 - 1)^2(L^{(1I)})_{F'} \right\} \\ / & \left\{ 6(2a^4 + 11a^2 + 3)(L^{(3S)})_{F'} + 21(a^4 + a^2)(L^{(2N)})_{F'} + 7(a^4 - 2a^2 + 9)(L^{(1S)})_{F'} \right. \\ & \left. + 35(a^4 + a^2)(L^{(1N)})_{F'} + 7\sqrt{5}(2a^4 - 10a^2)(L^{(1SN)})_{F'} \right\}. \end{aligned}$$

Für $a = 0$, also für parallel zur y-Achse linearpolarisierte Einstrahlung geht dieser Ausdruck in Gl. (12.53) über. Für $a = \infty$, also für parallel zur x-Achse linearpolarisierte Einstrahlung erhalten wir $\mathcal{S}^{(2\omega)} = 1$, entsprechend der Erwartung.

Für $a = 1$, d.h. für zirkularpolarisierte Einstrahlung folgt

$$\mathcal{S}_c^{(2\omega)} = \frac{30(L^{(3S)})_{F'} + 84(L^{(2N)})_{F'}}{48(L^{(3S)})_{F'} + 21(L^{(2N)})_{F'} + 28(L^{(1II)})_{F'}}. \quad (12.61a)$$

Ist der β -Tensor bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrisch, so geht dieser Ausdruck über in

$$\mathcal{S}_c^{(2\omega)S} = \frac{15(L^{(3S)})_{F'}}{24(L^{(3S)})_{F'} + 14(L^{(1S)})_{F'}}. \quad (12.61b)$$

Die Depolarisationsgrade $\mathcal{S}_c^{(2\omega)}$ und $\mathcal{S}_c^{(2\omega)S}$ besitzen die Grenzwerte

$$0 \leq \mathcal{S}_c^{(2\omega)} \leq 4, \quad (12.62a)$$

$$0 \leq \mathcal{S}_c^{(2\omega)S} \leq \frac{5}{8}. \quad (12.62b)$$

Der untere Grenzwert wird erreicht, wenn der vektorielle Anteil des β -Tensors überwiegt.

Nachdem, wie Gl. (12.60) zeigt, die Elliptizität a des eingestrahltten Lichts in der vierten Potenz in den Depolarisationsgrad eingeht, hängt dieser verhältnis-

mäßig empfindlich von dieser Größe ab. Es können also bei Einstrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht bereits geringe Abweichungen von $a = 1$ zu einer starken Abweichung von Gl. (12.61) führen. Entsprechendes gilt für die Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht.

12.5.3. Einstrahlung mit natürlichem Licht

Wie in Abschnitt 3.2.3. gezeigt wurde, läßt sich natürliches Licht als Überlagerung zweier inkohärenter linearpolarisierter Wellenzüge darstellen. Bei der Berechnung der Streuintensität sind diese beiden Wellenzüge, wie in Abschn. 3.2.3. ausführlich begründet wurde, wie zwei Wellenzüge verschiedener Frequenz zu behandeln. Wir wählen die Einstrahlrichtung wiederum parallel zur z-Achse, die Beobachtungsrichtung senkrecht dazu. Die Polarisationsrichtungen der beiden Wellenzüge, die wir durch die Indizes a und b unterscheiden wollen, wählen parallel zur x- bzw. y-Achse. Dann gilt bei Beobachtung des parallel zur z- bzw. y-Achse ($r \equiv z$ bzw. $r \equiv y$) polarisierten Streulichts für die Wirkungsquerschnitte

$$\begin{aligned} Q^{(a,a)} &\approx \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} |(\beta_{rxx})_{F'm'}^{Fm}|^2, \\ Q^{(a,b)} &\approx \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} |(\beta_{rxy})_{F'm'}^{Fm}|^2, \\ Q^{(b,b)} &\approx \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} |(\beta_{ryy})_{F'm'}^{Fm}|^2. \end{aligned} \quad (12.63)$$

Hier gehören die Wirkungsquerschnitte $Q^{(a,a)}$ bzw. $Q^{(b,b)}$ zu einer Streuung zweier Photonen aus dem Wellenzug a bzw. b. Der Wirkungsquerschnitt $Q^{(a,b)}$ gehört zu einem Streuvorgang, bei dem ein Photon aus dem Wellenzug a und ein Photon aus dem Wellenzug b stammt. Da die Intensitäten der beiden Wellenzüge bei

natürlichem Licht gleich sind, erhalten wir nach Gl. (3.125) für die Intensität des in Richtung der z- bzw. y-Achse polarisierten Streulichts

$$I_z(F \rightarrow F') \approx \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} \{ |(\beta_{zxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{zxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{zyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \} I_0^2,$$

$$I_y(F \rightarrow F') \approx \frac{1}{2J+1} \sum_{mm'} \{ |(\beta_{yxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{yxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{yyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \} I_0^2$$

(12.64)

Daraus folgt für den Depolarisationsgrad bei Einstrahlung mit natürlichem Licht

$$S_n^{(2\omega)} = \frac{I_z}{I_y} = \frac{\sum_{mm'} \{ |(\beta_{zxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{zxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{zyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}}{\sum_{mm'} \{ |(\beta_{yxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{yxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{yyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}}.$$

(12.65)

Setzen wir hier die Ausdrücke (12.41) ein, so ergibt sich

$$S_n^{(2\omega)} = \frac{78(L^{(35)})_{F'}^F + 168(L^{(2N)})_{F'}^F + 28(L^{(4I)})_{F'}^F}{108(L^{(35)})_{F'}^F + 63(L^{(2N)})_{F'}^F + 168(L^{(4S)})_{F'}^F + 105(L^{(4N)})_{F'}^F}.$$

(12.66)

Für einen bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrischen β -Tensor geht dieser Ausdruck über in

$$S_n^{(2\omega)S} = \frac{39(L^{(35)})_{F'}^F + 14(L^{(4S)})_{F'}^F}{54(L^{(35)})_{F'}^F + 84(L^{(4S)})_{F'}^F}.$$

(12.67)

Die Depolarisationsgrade $S_n^{(2\omega)}$ und $S_n^{(2\omega)S}$ besitzen die Grenzwerte

$$0 \leq S_n^{(2\omega)} \leq \frac{8}{3}, \quad (12.68a)$$

$$\frac{1}{6} \leq S_n^{(2\omega)S} \leq \frac{13}{18}. \quad (12.68b)$$

Der untere Grenzwert 0 von $S_n^{(2\omega)}$ kommt dadurch zustande, daß die Linienstärke $(L^{(1.1)})_{F'}^{In}$ nach Gl. (12.44a) auch verschwinden kann.

Die in Gl. (12.68b) für den Depolarisationsgrad $\sum_n^{(2\omega)S}$ angegebenen Grenzwerte weichen von denen, welche in der Arbeit von CYVIN et al. /35/ zu finden sind, ab.⁺) Dies liegt daran, daß bei der in /35/ angegebenen Methode zur Berechnung des Depolarisationsgrades für natürliche Einstrahlung, die auf WILSON et alt. /41/ zurückgeht, die Terme $|(\beta_{zy})_{F'm'}^{Fm}|^2$ und $|(\beta_{yx})_{F'm'}^{Fm}|^2$ in Gl. (12.65) weggelassen werden. Führt man die obige Rechnung unter Weglassung dieser Terme durch, so erhält man die in /35/ angegebenen Grenzwerte $\frac{1}{5} \leq \sum_n^{(2\omega)S} \leq \frac{4}{5}$.

Für die Richtigkeit der hier entwickelten Theorie spricht, daß sich im Gegensatz zu dem Verfahren von CYVIN et alt. der aus ihr berechnete Ausdruck für den Depolarisationsgrad nicht ändert, wenn man das eingestrahelte natürliche Licht statt durch zwei inkohärente linearpolarisierte Wellenzüge durch inkohärente gegenläufig zirkularpolarisierte Wellenzüge darstellt. Dasselbe gilt für die Darstellung des eingestrahlten Lichts durch zwei inkohärente Wellenzüge beliebiger Elliptizität, wie sie in Abschn. 3.2.3. besprochen wurde. Um dies zu beweisen, verwendet man am besten einseitig elliptische Komponenten der Form (3.117). Bei Benutzung dieser Komponenten gilt für den Depolarisationsgrad

$$\sum_n^{(2\omega)} = \frac{\sum_{mm'} \{ |(\beta_{zA})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{zA-1})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{zA-2})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}}{\sum_{mm'} \{ |(\beta_{yA})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 2|(\beta_{yA-1})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{yA-2})_{F'm'}^{Fm}|^2 \}} \quad (12.69)$$

Setzt man hier Gl. (3.117) ein, so erhält man wiederum den Ausdruck (12.65). Die Identität der Ausdrücke (12.65) und (12.69) hängt unmittelbar zusammen mit der Einführung des Faktors $\frac{1}{2}$ in Gl. (3.78) und der Einführung des Faktors 2 in Gl. (3.125). Läßt man nämlich diese beiden Faktoren weg, so erhalten die in den

⁺) Die in /35/ angegebenen Grenzwerte wurden, soweit dem Verfasser bekannt, in allen einschlägigen Veröffentlichungen über den Hyper-Ramaneffekt übernommen, siehe z.B. LONG /34/.

letzten beiden Indizes gemischten Terme in Zähler und Nenner der Gln. (12.65) und (12.69) statt des Faktors 2 einen Faktor 4. Dadurch geht aber die Identität der Ausdrücke (12.65) und (12.69) verloren.

12.6. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität

12.6.1. Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht

Aufgrund derselben Argumente, wie sie in Abschn. 11.6.1. für den Ramaneffekt angeführt wurden, besitzt auch beim Hyper-Ramaneffekt die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität bei linearpolarisierter Einstrahlung Rotationssymmetrie bezüglich der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts. Nehmen wir an, diese falle mit der y-Achse zusammen, so gilt nach Gl. (11.25) für die in die Beobachtungsrichtung gestreute Intensität, wenn diese mit der y-Achse einen Winkel φ bildet

$$dI(\varphi) = \frac{(\omega_{F_i}^F + 2\omega)^4}{2\pi c^3(2J+1)} \quad (12.70)$$

$$\sum_{m m'} \left\{ |(\mu_z^{(2\omega)})_{F_i m'}^{F m}|^2 + \cos^2 \varphi |(\mu_x^{(2\omega)})_{F_i m'}^{F m}|^2 + \sin^2 \varphi |(\mu_y^{(2\omega)})_{F_i m'}^{F m}|^2 - \cos \varphi \sin \varphi [(\mu_x^{(2\omega)})_{F_i m'}^{F m} (\mu_y^{(2\omega)})_{F_i m'}^{F m*} + cc] \right\} d\omega$$

Ersetzt man hier die Komponenten des Übergangsmoments durch die Komponenten des β -Tensors, so folgt

$$dI(\varphi) = \frac{\pi (\omega_{F_i}^F + 2\omega)^4}{2c^5(2J+1)} \quad (12.71)$$

$$\sum_{m m'} \left\{ |(\beta_{zyy})_{F_i m'}^{F m}|^2 + \cos^2 \varphi |(\beta_{xyy})_{F_i m'}^{F m}|^2 + \sin^2 \varphi |(\beta_{yyy})_{F_i m'}^{F m}|^2 - \cos \varphi \sin \varphi [(\beta_{xyy})_{F_i m'}^{F m} (\beta_{yyy})_{F_i m'}^{F m*} + cc] \right\} I_0^2 d\omega.$$

In diesem Ausdruck verschwinden die gemischten Terme nach Tab. 12 bei der Summation über die magnetischen Niveaus. Für die übrigen Terme läßt sich die magnetische Summation mit Hilfe der Gln. (12.41) durchführen.

Wir erhalten daher für die in Richtung des Winkels φ in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreute Intensität

$$dI(\varphi) = \frac{\pi(\omega_{F_1} + 2\omega)^4}{6c^5(2J+1)} \left\{ \frac{8+2\sin^2\varphi}{35} (L^{(3S)})_{F_1} + \frac{1+\cos^2\varphi}{5} (L^{(2N)})_{F_1} \right. \\ + \frac{2+8\sin^2\varphi}{15} (L^{(1S)})_{F_1} + \frac{1+\cos^2\varphi}{3} (L^{(1N)})_{F_1} \\ \left. + \frac{2\sqrt{5}(1+\cos^2\varphi)}{15} (L^{(1SN)})_{F_1} \right\} I_0^2 d\Omega. \quad (12.72)$$

Wie beim gewöhnlichen Ramaneffekt können wir die Streuintensität $dI(\varphi)$ in zwei linearpolarisierte Anteile $dI_z(\varphi)$ und $dI_\varphi(\varphi)$ zerlegen, von denen der erste in Richtung der z-Achse polarisiert ist, der andere senkrecht dazu. Für diese gilt nach Gl. (12.71)

$$dI_z(\varphi) = \frac{\pi(\omega_{F_1} + 2\omega)^4}{2c^5(2J+1)} \sum_{mm'} |\langle \beta_{zyy} \rangle_{F_1 m'}^2| I_0^2 d\Omega \\ = \frac{\pi(\omega_{F_1} + 2\omega)^4}{6c^5(2J+1)} \left\{ \frac{4}{35} (L^{(3S)})_{F_1} + \frac{1}{5} (L^{(2N)})_{F_1} + \frac{1}{15} (L^{(1I)})_{F_1} \right\} I_0^2 d\Omega \quad (12.73a)$$

bzw.

$$dI_\varphi(\varphi) = \frac{\pi(\omega_{F_1} + 2\omega)^4}{2c^5(2J+1)} \sum_{mm'} \left\{ \cos^2\varphi |\langle \beta_{xyy} \rangle_{F_1 m'}^2| + \sin^2\varphi |\langle \beta_{yyy} \rangle_{F_1 m'}^2| \right\} I_0^2 d\Omega \\ = \frac{\pi(\omega_{F_1} + 2\omega)^4}{6c^5(2J+1)} \left\{ \frac{4+2\sin^2\varphi}{35} (L^{(3S)})_{F_1} + \frac{\cos^2\varphi}{5} (L^{(2N)})_{F_1} \right. \\ \left. + \frac{1+8\sin^2\varphi}{15} (L^{(1S)})_{F_1} + \frac{\cos^2\varphi}{3} (L^{(1N)})_{F_1} + \frac{2\sqrt{5}}{15} \cos^2\varphi (L^{(1SN)})_{F_1} \right\} I_0^2 d\Omega. \quad (12.73b)$$

Mit Hilfe dieser beiden Ausdrücke läßt sich analog zu Gl. (11.36) unmittelbar der Zusammenhang zwischen der Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades bei linearpolarisierter Minstrahlung und den Linienstärken anschreiben. Es gilt

$$\begin{aligned} \rho_l^{(2\omega)}(\varphi) = & \{ 12(L^{(3S)})_{F'}^F + 24(L^{(2N)})_{F'}^F + 7(L^{(1I)})_{F'}^F \} \\ & / \{ 6(2 + \sin^2 \varphi)(L^{(3S)})_{F'}^F + 24 \cos^2 \varphi (L^{(2N)})_{F'}^F \\ & + 7(1 + 8 \sin^2 \varphi)(L^{(1S)})_{F'}^F + 35 \cos^2 \varphi (L^{(1N)})_{F'}^F \\ & + 14\sqrt{5} \cos^2 \varphi (L^{(1SN)})_{F'}^F \}. \end{aligned} \quad (12.73c)$$

Fig. 8 zeigt die Richtungsabhängigkeit der fünf Beiträge zu $dI_\varphi(\varphi)$ unter der Annahme, daß die Linienstärken alle gleich sind, d.h. es soll gelten $(L^{(3S)})_{F'}^F = (L^{(2N)})_{F'}^F = (L^{(1S)})_{F'}^F = (L^{(1N)})_{F'}^F = (L^{(1SN)})_{F'}^F$.

Fig. 9 zeigt dasselbe für die gesamte in Richtung des Winkels φ gestreute Intensität $dI(\varphi)$. Aus den beiden Diagrammen läßt sich entnehmen, daß ähnlich wie beim gewöhnlichen Ramaneffekt die Streuung an den nichtsymmetrischen Anteilen des Hyper-Polarisierbarkeitsensors ihr Maximum in Richtung des eingestrahlten elektrischen Feldvektors $\vec{E}$ annimmt, während die Streuung an den symmetrischen Anteilen ihr Maximum im rechten Winkel zum $\vec{E}$ -Vektor erreicht. Die Streuung an den nichtsymmetrischen Anteilen des β -Tensors besitzt dieselbe räumliche Intensitätsverteilung, wie die Streuung an dem antisymmetrischen Anteil des α -Tensors.

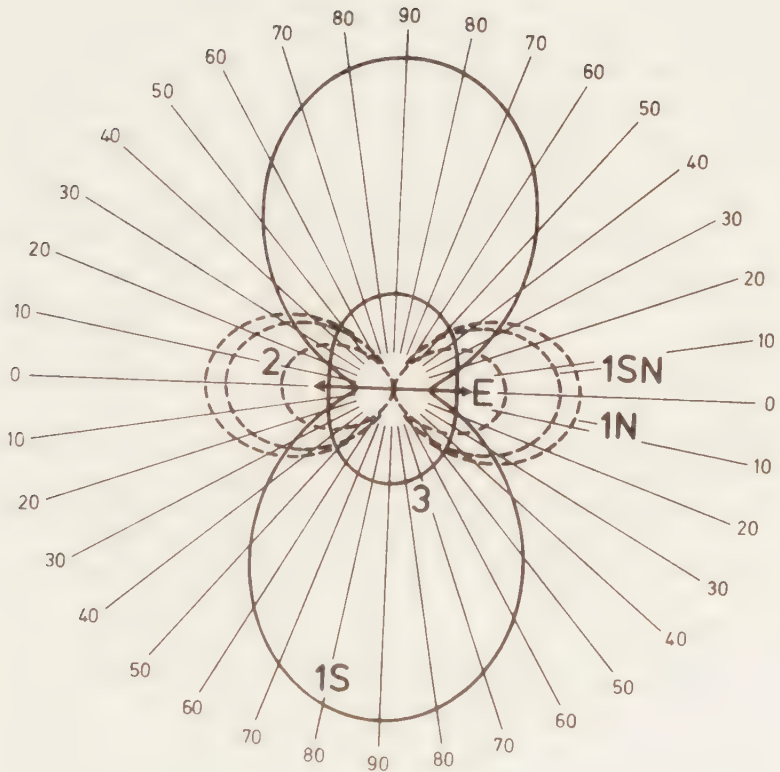


Fig.8. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt bei Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht und Beobachtung des Anteils der Streuintensität, dessen Polarisationsrichtung mit dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des eingestrahlten Lichts in einer Ebene liegt. Die Symbole 1S, 1N, 1SN, 2 und 3 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(1S)})_F^F$, $(L^{(1N)})_F^F$, $(L^{(1SN)})_F^F$, $(L^{(2N)})_F^F$ und $(L^{(3S)})_F^F$ zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(1S)})_F^F = (L^{(1N)})_F^F = (L^{(1SN)})_F^F = (L^{(2N)})_F^F = (L^{(3S)})_F^F$ gesetzt.

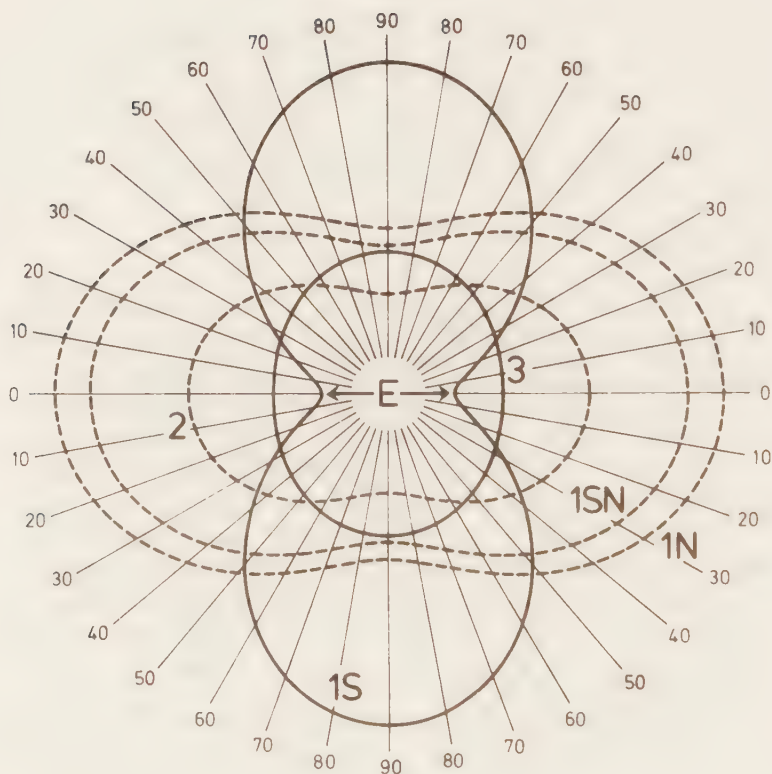


Fig.9. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt bei Einstrahlung mit linearpolarisiertem Licht und Beobachtung ohne Polarisator. Der Doppelpfeil E gibt die Lage des elektrischen Feldvektors des eingestrahlichten Lichts an. Die Symbole 1S, 1N, 1SN, und 2 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(1S)})_F^E$, $(L^{(1N)})_F^E$, $(L^{(1SN)})_F^E$, $(L^{(2N)})_F^E$, und $(L^{(3S)})_F^E$ zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(1S)})_F^E = (L^{(1N)})_F^E = (L^{(1SN)})_F^E = (L^{(2N)})_F^E = (L^{(3S)})_F^E$ gesetzt.

12.6.2. Einstrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht

Wie beim gewöhnlichen Ramaneffekt muß die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität auch beim Hyper-Ramaneffekt bei zirkularpolarisierter Einstrahlung Rotationssymmetrie bezüglich der Einstrahlrichtung besitzen. Wählen wir die Streuanordnung wie in Abschn. 11.6.2., so gilt nach Gl. (11.29) für die in die Beobachtungsrichtung gestreute Intensität, wenn diese mit der Einstrahlrichtung den Winkel ϑ bildet

$$dI(\vartheta) = \frac{(\omega_F + 2\omega)^4}{2\pi c^3(2J+1)} \sum \left\{ \sin^2 \vartheta |(\mu_z^{(2\omega)})_{F'm'}^2 + \cos^2 \vartheta |(\mu_x^{(2\omega)})_{F'm'}^2 + |(\mu_y^{(2\omega)})_{F'm'}^2 - \sin \vartheta \cos \vartheta [(\mu_z^{(2\omega)})_{F'm'} (\mu_x^{(2\omega)})_{F'm'}^* + cc] \right\} d\omega. \quad (12.74)$$

Ersetzen wir hier die Komponenten des Übergangsmoments nach Gl. (12.56) bzw. (12.57) unter der Nebenbedingung $a = 1$ durch die Komponenten des β -Tensors, so folgt

$$dI(\vartheta) = \frac{\pi(\omega_F + 2\omega)^4}{8c^5(2J+1)} \sum_{m,m'} \left\{ \sin^2 \vartheta (|(\beta_{zxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{zyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 4|(\beta_{zxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 - [(\beta_{zxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{zyy})_{F'm'}^{Fm*} + cc]) + \cos^2 \vartheta (|(\beta_{xxz})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{xyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 4|(\beta_{xxy})_{F'm'}^{Fm}|^2 - [(\beta_{xxz})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{xyy})_{F'm'}^{Fm*} + cc]) + (|(\beta_{yxx})_{F'm'}^{Fm}|^2 + |(\beta_{yyy})_{F'm'}^{Fm}|^2 + 4|(\beta_{yyx})_{F'm'}^{Fm}|^2 - [(\beta_{yxx})_{F'm'}^{Fm} (\beta_{yyy})_{F'm'}^{Fm*} + cc]) + \text{gem-Glieder} \right\} d\omega. \quad (12.75)$$

Die sich aus dem vierten Summanden in Gl. (12.74) ergebenden gemischten Glieder wurden nicht eigens angeschrieben, da sie bei der Summation über die magneti-

schen Niveaus ohnehin verschwinden, wie man mit Hilfe der Tab. 12 nachprüft. Die übrigen Summanden in Gl. (12.75) können mit Hilfe der Gln. (12.41) und (12.59) berechnet werden. Wir erhalten auf diese Weise für die in Richtung des Winkels ϑ gestreute Intensität

$$dI(\vartheta) = \frac{\pi(\omega_F + 2\omega)^4}{30c^5(2\gamma + 1)} \left\{ \frac{13 + 3\cos^2\vartheta}{7} (L^{(3S)})_F + \frac{2 + 3\sin^2\vartheta}{2} (L^{(2N)})_F + \frac{2}{3}(1 + \cos^2\vartheta)(L^{(4T)})_F \right\} I_0^2 d\omega. \quad (12.76)$$

Fig. 9 zeigt die Richtungsabhängigkeit der drei Beiträge zu $dI(\vartheta)$ in Form eines Polardiagramms unter der Annahme $(L^{(3S)})_F = (L^{(2N)})_F = (L^{(1.II)})_F$ +). Vergleicht man die Ausdrücke (12.72) und (12.76) miteinander, so sieht man, daß der Maximalwert des Beitrags der Anisotropiestreuung dritter Ordnung zur Streuintensität bei zirkularpolarisierter Einstrahlung $\frac{8}{5}$ mal so groß ist wie bei linearpolarisierter Einstrahlung. Will man also die Anisotropiestreuung dritter Ordnung untersuchen, so empfiehlt es sich, das Streuexperiment mit zirkularpolarisiertem Licht in Vorwärtsstreuung durchzuführen.

+) $(L^{(1.II)})_F$, wurde in Gl. (12.43b) definiert.

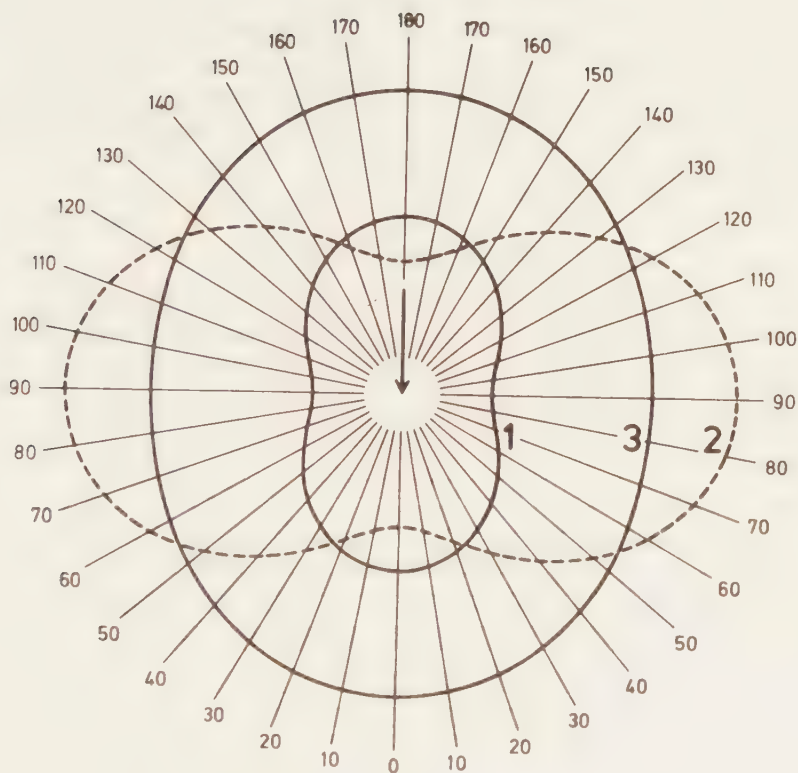


Fig. 10. Die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität im Hyper-Ramaneffekt bei Einstrahlung mit zirkulärpolarisiertem Licht. Der Pfeil gibt die Einstrahlrichtung an. Die Ziffern 1, 2 und 3 kennzeichnen die Beiträge der Linienstärken $(L^{(1II)})_{\overline{F}}$, $(L^{(2N)})_{\overline{F}}$ und $(L^{(3S)})_{\overline{F}}$ zur Streuintensität. Es wurde $(L^{(1II)})_{\overline{F}} = (L^{(2N)})_{\overline{F}}$, $(L^{(3S)})_{\overline{F}}$ gesetzt.

12.7. Der Umkehrkoeffizient

Zur Berechnung des Umkehrkoeffizienten verwenden wir, wie in Abschn. 11.8., die in Gl. (4.11) eingeführten sphärischen Tensor-Komponenten. Dann gilt nach Gl. (11.37) für den Umkehrkoeffizienten im Hyper-Raman-effekt

$$P^{(2\omega)} = \frac{\sum_{mm'} |(\beta_{111})_{F, m'}^F|^2}{\sum_{mm'} |(\beta_{-111})_{F, m'}^F|^2} \quad (12.77)$$

Um diesen Ausdruck zu berechnen, gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine ist, in Zähler und Nenner durch Invertierung des Ausdrucks (4.11) die kartesischen Komponenten des β -Tensors einzusetzen und zur Durchführung der magnetischen Summation dann die Gln. (12.41) und (12.59) und Tab. 12 zu benutzen. Die andere ist, die sphärischen Komponenten mit Hilfe von Gl. (4.16) unmittelbar in irreduzible sphärische Komponenten umzurechnen und dann die Summation über die magnetischen Niveaus mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems (Gl. (5.4)) durchzuführen. Als Ergebnis erhalten wir beide Male⁺

$$P^{(2\omega)} = \frac{45 (L^{(3S)})_{F'}^F}{3 (L^{(3S)})_{F'}^F + 24 (L^{(2N)})_{F'}^F + 28 (L^{(4II)})_{F'}^F} \quad (12.78)$$

Für einen völlig symmetrischen β -Tensor geht dieser Ausdruck über in

$$P^{(2\omega)S} = \frac{45 (L^{(3S)})_{F'}^F}{3 (L^{(3S)})_{F'}^F + 28 (L^{(4S)})_{F'}^F} \quad (12.79)$$

Wie man diesen beiden Gln. entnimmt, wird der gegenständig zum eingestrahnten Licht polarisierte Anteil des Streulichts ausschließlich durch die Anisotropie dritter Ordnung verursacht. Er überragt bei Verschwinden der Linienstärken $(L^{(2N)})_{F'}^F$ und $(L^{(1.II)})_{F'}^F$, den

⁺ wurde in Gl. (12.43b) definiert.

gleichsinnig polarisierten Anteil um das 15-fache. Würde man den gleichsinnig polarisierten Anteil des Streulichts beim Experiment ausfiltern, so gelänge dadurch eine gesonderte Beobachtung der Anisotropiestreuung dritter Ordnung. Die beiden Umkehrkoeffizienten $P^{(2\omega)}$ und $P^{(2\omega)S}$ besitzen die Grenzwerte

$$0 \leq P^{(2)} \leq 15, \quad (12.80a)$$

$$0 \leq P^{(2)S} \leq 15. \quad (12.80b)$$

Für die Richtungsabhängigkeit des Umkehrkoeffizienten gilt, wie bereits in Abschnitt 11.8. ausgeführt wurde, Gl. (11.45).

12.8. Wirkungsquerschnitte und Summenregeln

Der Wirkungsquerschnitt für die über den Raumwinkel integrierte Intensität wird bei beliebig teilweise polarisierter Einstrahlung nach Abschn. 3.2.2. allgemein durch Gl. (3.153b) beschrieben. Mit Hilfe der Gln. (12.41), (12.43) und (12.59) sind wir nun in der Lage, die drei Summenausdrücke in Gl. (3.153b) durch die Linienstärken zu ersetzen. Wir erhalten dadurch

$$Q^{(2\omega)}_{F'} = \frac{4\pi^2}{9c^5} (2\omega + \omega_{F'})^4 \frac{1}{23+1} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{60} \left\{ (24 + 3P^2 + 48P^2s^2) [L^{(3S)}]_{F'} + [L^{(2N)}]_{F'} \right\} \\ & + (26 + 18P^2 + 112P^2s^2) [L^{(4S)}]_{F'} \\ & + (25 + 15P^2 - 80P^2s^2) [L^{(4N)}]_{F'} \\ & + (4 + 12P^2 - 128P^2s^2) \sqrt{5} [L^{(15N)}]_{F'} \end{aligned} \right\} \quad (12.81)$$

$$\text{mit } s = \frac{a}{a^2 + 1}.$$

a berechnet wie in Abschn. 3.3.2. die Elliptizität der beiden Teilwellen, in die das eingestrahlte Licht zerlegt werden kann. F steht für den Polarisationsgrad. Bei Einstrahlung mit natürlichem Licht ist $F = 0$. In diesem Fall gilt daher für den Wirkungsquerschnitt

$$Q_{\omega}^{(2\omega)F} = \frac{\pi^2}{135c^5} (2\omega + \omega_{F_1})^4 \frac{1}{23+1} \quad (12.82)$$

$$\left\{ 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_1 + 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_2 + 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_3 + 0.5 \left(\langle (3s)^2 \rangle_4 + 0.5 \left(\langle (3s)^2 \rangle_5 \right) \right) \right) \right) \right\}$$

Wie man Gl. (12.81) entnimmt, durchläuft der Beitrag der Linienstärken zweiter und dritter Ordnung zur gesamten Streuintensität für $F = 1$ und $a = 1$, also für zirkularpolarisierte Einstrahlung ein Maximum, während für natürliche Einstrahlung das Gegenteil der Fall ist. Die Beiträge der Linienstärken erster Ordnung zur gesamten Streuintensität durchlaufen für $F = 1$ und $a = 0$, also für linearpolarisierte Einstrahlung ein Maximum, während sie für zirkularpolarisierte Einstrahlung ein Minimum annehmen. Die Wirkungsquerschnitte für zirkular- bzw. linearpolarisierte Einstrahlung lauten explizit

$$Q_{\omega}^{(2\omega)F} = \frac{6\pi^2 (2\omega + \omega_{F_1})^4}{135c^5 (23+1)} \left\{ 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_1 + 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_2 + 2 \left(\langle (3s)^2 \rangle_3 + 0.5 \left(\langle (3s)^2 \rangle_4 + 0.5 \left(\langle (3s)^2 \rangle_5 \right) \right) \right) \right) \right\} \quad (12.83)$$

bzw.

$$Q_L^{(2\omega)F} = \frac{4\pi^2 (2\omega + \omega_{F_1})^4}{135c^5 (23+1)} \quad (12.84)$$

$$\left\{ 6 \left(\langle (3s)^2 \rangle_1 + 6 \left(\langle (3s)^2 \rangle_2 + 11 \left(\langle (3s)^2 \rangle_3 + 10 \left(\langle (3s)^2 \rangle_4 + 9 \left(\langle (3s)^2 \rangle_5 \right) \right) \right) \right) \right\}$$

Diese Gleichungen stimmen mit den Ausdrücken überein, welche man erhält, wenn man die Gln. (12.72) und (12.76) über den Raumwinkel integriert.

Für den über eine Schwingungsrotationsperiode integrierten Wirkungsquerschnitt bekommen wir nach Kap. 9

$$Q^{(2\omega)}_{V'} \approx \frac{\pi^2}{135 c^5} (2\omega + \omega_{F'})^4$$

$$\begin{aligned} & \left\{ (21 + 3P^2 + 48P^2S^2) \sum_{\bar{q}} | (f_{\bar{q}}^{(3S)})_{V'}^V |^2 + | (f_{\bar{q}}^{(2N)})_{V'}^V |^2 \right\} \\ & + (26 + 18P^2 - 112P^2S^2) \sum_{\bar{q}} | (f_{\bar{q}}^{(4S)})_{V'}^V |^2 \\ & + (25 + 15P^2 - 80P^2S^2) \sum_{\bar{q}} | (f_{\bar{q}}^{(4N)})_{V'}^V |^2 \\ & + (4 + 12P^2 - 128P^2S^2) \frac{\sqrt{5}}{2} \sum_{\bar{q}} \left\{ (f_{\bar{q}}^{(4S)})_{V'}^V (f_{\bar{q}}^{(4N)})_{V'}^{\overline{V}} + cc \right\} \end{aligned}$$

$$\text{mit } S = \frac{1}{1 - a^2} \quad (12.85)$$

Dieser Ausdruck läßt sich analog zu Gl. (12.81) ohne Schwierigkeiten auf die Spezialfälle der Einstrahlung mit linear- bzw. zirkularpolarisiertem oder natürlichem Licht umschreiben.

Mit Hilfe der Gln. (12.38) lassen sich die ersten vier Summenausdrücke in Gl. (12.85) durch die entsprechenden kartesischen Ausdrücke ersetzen. Für den gemischten Summenausdruck läßt sich dies nicht in derselben Weise durchführen, da der entsprechende kartesische Ausdruck

$$\sum_{i,j,k} \left\{ (\beta_{ij,k}^{(4S)})_{V'}^V (\beta_{ij,k}^{(4N)})_{V'}^{\overline{V}} + cc \right\} \quad (12.86)$$

verschwindet, wie man mit Hilfe der Gln. (12.35) nachweist. Wir können jedoch die Gln. (12.7b und d) in den gemischten Summenausdruck einsetzen und erhalten dadurch

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{5}}{2} \sum_{\bar{q}} \left\{ (f_{\bar{q}}^{(4S)})_{V'}^V (f_{\bar{q}}^{(4N)})_{V'}^{\overline{V}} + cc \right\} \\ & = 15 \sum_i \left\{ (\beta_i^{VS})_{V'}^V (\beta_i^{VN})_{V'}^{\overline{V}} + cc \right\}. \end{aligned} \quad (12.87)$$

13. Zusammenfassung

Die Arbeit stellt im wesentlichen eine Durchführung des in der Einleitung dargelegten Plans dar, unter Benutzung irreduzibler sphärischer Tensoren und deren algebraischen Eigenschaften, eine geschlossene Theorie der Infrarot-, Raman- und Hyper-Ramanbanden molekularer Gase zu entwickeln. Hierbei wurde einerseits auf die Rotationsstruktur dieser Spektren Bezug genommen, andererseits auf die Auswahlregeln hinsichtlich der Schwingungsübergänge, deren Beobachtung mit Hilfe dieser Spektren möglich ist. Die betreffenden Aussagen wurden zunächst in den Kapiteln 4 bis 9 in allgemeiner Weise hergeleitet und dann in den Kapiteln 10, 11 und 12 auf Infrarot-, Raman- und Hyper-Ramanbanden im einzelnen angewandt.

Ein wesentlicher Vorteil, der sich aus der Verwendung irreduzibler sphärischer Tensoren ergibt, besteht darin, daß mit Hilfe der sog. Racah-Algebra die zur Beschreibung der Rotationsstruktur nötige Zerlegung (Reduktion) der für die genannten Arten von Spektren charakteristischen Tensorgrößen (elektrisches Dipolmoment, Polarisierbarkeitstensor und Hyper-Polarisierbarkeitstensor) in irreduzible Bestandteile bezüglich der Drehgruppe ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Dies ist insbesondere beim Hyper-Polarisierbarkeitstensor von Bedeutung, da es sich bei diesem um einen kartesischen Tensor dritter Stufe handelt. Hier brachte zusätzlich eine Aufspaltung dieses Tensors in Anteile, die ein unterschiedliches Symmetrieverhalten gegenüber einer Vertauschung der Indizes zeigen und eine Verjüngung dieser Anteile über Paare gleicher Indizes eine wesentliche Vereinfachung. Es konnte auf diese Weise das Ergebnis der Reduktion, die durch eine 27×27 -Matrix beschrieben wird, in verhältnismäßig kurze Ausdrücke zusammengefaßt werden. Die Aufspaltung des Hyper-Polarisierbarkeitstensors in Anteile verschiedenen Symmetrieverhaltens gegenüber einer Vertauschung der Indizes hat

außerdem eine unmittelbare physikalische Bedeutung. So verschwindet z.B. der bezüglich einer Vertauschung der beiden letzten Indizes antisymmetrische Anteil bei Einstrahlung mit quasimonochromatischem Licht. Darüberhinaus kann man unter bestimmten Voraussetzungen annehmen, daß der bezüglich einer Vertauschung der Indizes völlig symmetrische Anteil überwiegt (siehe hierzu Abschnitt 3.1.2. und 3.).

Die Benutzung irreduzibler sphärischer Tensoren bringt weiter den Gewinn mit sich, daß die Summation über die bei Fehlen äußerer Felder entarteten magnetischen Niveaus mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems und der Orthogonalitätsrelationen der Wignerschen 3-j-Symbole in einfacher Weise durchgeführt werden kann. Die Beiträge der einzelnen irreduziblen Bestandteile der das betrachtete Spektrum beschreibenden Tensorgröße zur Rotationsstruktur können nach Durchführung der magnetischen Summation durch Größen beschrieben werden, die sich aus den sogenannten reduzierten Matrixelementen berechnen. Diese Größen sind für die einzelnen irreduziblen Bestandteile charakteristisch und wurden in der vorliegenden Arbeit als Linienstärken bezeichnet. Ihre Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen eines Übergangs läßt sich mit Hilfe der Wignerschen 3-j-Symbole berechnen. Dies bedeutet hinsichtlich der Infrarot- und Ramanspektren einen wesentlichen Vorteil gegenüber früheren Darstellungen (siehe z.B. PLACZEK /13/), wo diese Abhängigkeit mit Hilfe von Tabellen angegeben wurde. Was die Rotationsstruktur von Hyper-Ramanbanden betrifft, bestanden bei Beginn dieser Arbeit schon Ansätze in dieser Richtung (siehe MAKER /24/). Außerdem erschienen während der Niederschrift dieser Arbeit von KIELICH et al. /38 - 40/ einige Kurzveröffentlichungen, die Teilaspekte dieses Themas behandelten. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch zum er-

stenmal eine geschlossene Darstellung dieses Problems gegeben, die insbesondere auch den Fall eines nur bezüglich der beiden letzten Indizes symmetrischen Hyper-Polarisierbarkeitstensors miteinbezieht.

Da die genannten Linienstärken notwendigerweise auch von dem betrachteten Schwingungsübergang abhängen, wurden auch die Schwingungsauswahlregeln in die Abhandlung einbezogen. Hierzu wurden die Komponenten $f_q^{(t)}$ der irreduziblen sphärischen Tensoren zu Linearkombinationen zusammengefaßt, die Basen für die irreduziblen Darstellungen (Rassen) der Punktgruppen bilden. Insbesondere für die axialen Punktgruppen läßt sich dies in einfacher und allgemeiner Weise durchführen. Dadurch konnten die Schwingungsauswahlregeln bezüglich dieser Gruppen, die bisher umfängliche Tabellen einnahmen (siehe z.B. WILSON /41/ bzw. CHRISTIE und LOCKWOOD /36/), in eine einzige kleine Tabelle (Tab. 4) zusammengefaßt werden. Darüberhinaus wurde ein einfacher Zusammenhang zwischen den Mullikenschen Symbolen A , T und E und dem irreduzibel-sphärischen Komponentenindex $q = -t, \dots, t$ hergeleitet. Die Angabe der Schwingungsauswahlregeln unter Benutzung der irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten ist darüberhinaus deshalb von Bedeutung, weil auf diese Weise eine unmittelbare Beziehung zwischen den Auswahlregeln für die Rotationsquantenzahl k (Quantenzahl der Projektion des Drehimpulses auf die Figurenachse) und den Rassen der Schwingungseigenfunktionen angegeben werden kann, die zu dem betrachteten Schwingungsübergang gehören.

Die Ergebnisse für die Depolarisationsgrade von Ramanbanden stimmen mit den bei PLACZEK /13/ angegebenen überein. Daneben wurde gezeigt, daß sich die Richtungsabhängigkeit des Depolarisationsgrades und des Rückstreuungskoeffizienten für Raman- und Hyper-Ramanspektren einheitlich angeben läßt. Für den Depolarisationsgrad von Hyper-Ramanbanden bei Einstrahlung mit natürlichem Licht wurde erstmals ein exakter Ausdruck hergeleitet, der

unabhängig davon ist, ob man natürliches Licht durch zwei unabhängige senkrecht zueinander linearpolarisierte Wellenzüge oder durch zwei unabhängige elliptisch polarisierte Wellenzüge darstellt. Die bisher in der Literatur zu findenden Angaben bezüglich des Depolarisationsgrades bei natürlicher Einstrahlung (siehe CYVIN et al. /35/) besitzen diese Eigenschaften nicht.

In Kap. 3 und in Abschn. 12.8. wurde erstmals eine exakte Berechnung des Wirkungsquerschnitts der Hyper-Ramanstreuung in Abhängigkeit vom Polarisationszustand des eingestrahltten Lichts durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß dieser im Unterschied zum Wirkungsquerschnitt der gewöhnlichen Ramanstreuung vom Polarisationsgrad des eingestrahltten Lichts und dessen Elliptizität (siehe hierzu Abschn. 3.2.1. und 2.) quadratisch abhängt. Insbesondere wurde das für die Durchführung von Experimenten wichtige Ergebnis gewonnen, daß die Größe des Beitrags der einzelnen irreduziblen Bestandteile des Hyper-Polarisierbarkeitstensors zur Streuintensität in unterschiedlicher Weise vom Polarisationszustand des eingestrahltten Lichts abhängt. So empfiehlt es sich z.B. zur Beobachtung des Beitrags des irreduziblen Bestandteils dritter Ordnung mit zirkulärpolarisiertem Licht einzustrahlen (siehe Gl. (12.83) und Fig. 9 und 10).

Zuletzt sei noch auf den bereits in der Einleitung erwähnten Widerspruch hingewiesen, der bei der Berechnung der Intensität der Hyper-Ramanstreuung bei Einstrahlung mit zwei infinitesimal benachbarten Frequenzen auftritt, wenn man die in der Literatur angegebenen Ausdrücke für den Hyper-Polarisierbarkeitstensor benutzt. Dieser Widerspruch, der in der Literatur bisher un bemerkt blieb, wurde in Abschnitt 3.1.3. diskutiert.

14. Anhang

Der Zusammenhang zwischen einer räumlichen Mittelung klassischer Art und der Summation über die Rotationsniveaus

Der Zusammenhang zwischen den molekülfesten und raumfesten Komponenten eines irreduziblen sphärischen Tensors wird durch Gl. (6.1) beschrieben. Mitteln wir das Betragsquadrat dieses Ausdrucks über alle Lagen des molekülfesten Systems, so folgt nach Gl. (6.6)

$$\overline{|f_q^{(t)}|^2} = \sum_{\bar{q}, \bar{q}'} f_{\bar{q}}^{(t)} f_{\bar{q}'}^{(t)*} \int D_{\bar{q}q}^{(t)}(\omega) D_{\bar{q}'\bar{q}}^{(t)}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} \\ = \frac{1}{2t+1} \sum_{\bar{q}} |f_{\bar{q}}^{(t)}|^2. \quad (a.1)$$

Daraus ergibt sich durch Summation über den Index q

$$\sum_q \overline{|f_q^{(t)}|^2} = \sum_{\bar{q}} |f_{\bar{q}}^{(t)}|^2. \quad (a.2)$$

Vergleichen wir diese Ausdrücke mit Gl. (9.1), so folgt, daß die Summation der Betragsquadrate der Matrixelemente ^{der} irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten über alle Übergänge, welche von einem bestimmten Ausgangsniveau J, n, m nach allen möglichen Rotationsendniveaus führen, zu demselben Ergebnis führt, wie eine räumliche Mittelung über alle Lagen des molekülfesten Systems. Zusammen mit den Ausführungen in Kap. 9 folgt daraus, daß die räumliche Mittelung klassischer Art und die quantenmechanische Rechnung bei Untersuchungen, die sich auf die integrierte Intensität einer Bande beziehen, gleiche Aussagen liefern.

Literaturverzeichnis

- /1/ DENNISON, D.M., Phys. Rev. 28, 318 (1926)
- /2/ RADEMACHER, H. und F. REICHE, Z. Phys. 39,
444 (1926) und 41, 453 (1927)
- /3/ DE KRONIG, R. und I.I. RABI, Phys. Rev. 29,
263 (1927)
- /4/ WANG, S.C., Phys. Rev. 34, 243 (1929)
- /5/ KLEIN, O., Z. Phys. 58, 730 (1929)
- /6/ CASIMIR, H.B.G., Z. Phys. 59, 623 (1930)
- /7/ CASIMIR, H.B.G., Dissertation, Leiden (1931)
- /8/ DENNISON, D.M., Rev. Mod. Phys. 3, 280 (1931)
- /9/ GERHARD, S.L. and D.M. DENNISON, Phys. Rev.
43, 197 (1933)
- /10/ PLACZEK, G. und E. TELLER, Z. Phys. 81, 209 (1933)
- /11/ TELLER, E., Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik,
Bd. 9 (II), S. 43, Akademische Verlagsge-
sellschaft, Leipzig (1934)
- /12/ PLACZEK, G., Z. Phys. 70, 84 (1931)
- /13/ PLACZEK, G., Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt,
in: E. Marx, Handbuch der Radiologie,
Bd. 6 (II), S. 205, Leipzig (1934)
- /14/ AMALDI, E. und G. PLACZEK, Z. Phys. 81, 259 (1933)
- /15/ ALTMANN, K., Diplomarbeit, München (1971)
- /16/ ALTMANN, K. und G. STREY, Z. Naturf. 27a, 65
(1972)

- /17/ ALTMANN, K., G. STREY, J.G. HOCHENBLEICHER und
J. BRANDMÜLLER, Z. Naturf. 27a, 56 (1972)
- /18/ MANCZAK, K., Diplomarbeit, München (1973)
- /19/ HOLZER, W., Y. LE DUFF, K. ALTMANN, J. Chem.
Phys. 58, 642 (1973)
- /20/ PORTO, S.P.S., J. Opt. Soc. Am. 56, 1585 (1966)
- /21/ FANO, U. and G. RACAH, Irreducible tensorial
sets, Academic Press Inc., Publishers
New York (1959)
- /22/ ALTMANN, K. und G. STREY, J. Mol. Spectry.,
44, 571 (1972)
- /23/ TERHUNE, R.W., P.D. MAKER, and C.M. SAVAGE, Phys.
Rev. Lett., 14, 681 (1965)
- /24/ MAKER, P.D., Nonlinear light scattering in
methane, in 'Physics of Quantum Electronics'
(P.L. Kelley, B. Lax, P.E. Tannenwald, eds.),
S. 60, Mc Graw-Hill, New York (1966)
- /25/ VERDIEK, J.F., S.H. PETERSON, C.M. SAVAGE,
P.D. MAKER, Chem. Phys. Lett., 7, 219 (1970)
- /26/ DECIUS, J.C. and J.E. RAUCH, 'Ohio State Sym-
posium of Molecular Structure and Spectro-
scopy' (1959), Paper 48
- /27/ LI, Y.-Y., Acta Phys. Sinica, 20, 164 (1964)
- /28/ KIELICH, S., Bull. Acad. Polon. Sci., 12, 53
(1964)
- /29/ KIELICH, S., Acta Phys. Pol., 26, 135 (1964)
- /30/ ZHU, Z.-H., Acta Phys. Sinica, 21, 1584 (1965)
- /31/ AKHAMOV, S.A. und D.M. KLYSHKO, JETP Lett., 2,
108 (1965)

- /32/ STANTON, L., Molec. Phys. 16, 37 (1969)
- /33/ LONG, D.A. and L. STANTON, Proc. Roy. Soc. 318A, 441 (1970)
- /34/ LONG, D.A., The Hyper Raman Effect, in:
'Essays in structural chemistry' (A.J. Downs,
D.A. Long, L.A.K. Stavelay, eds.), Macmillan,
London (1971)
- /35/ CYVIN, S.J., J.E. RAUCH, J.C. DECIUS, J. Chem.
Phys., 43, 4083 (1965)
- /36/ CHRISTIE, J.H. and D.J. LOCKWOOD, J. Chem. Phys.
54, 1141 (1971)
- /37/ STANTON, L., J. Raman Spectry, 1, 53 (1973)
- /38/ BANCEWICZ, T., Z. OZGO, S. KIELICH, J. Raman
Spectry, 1, 177 (1973)
- /39/ BANCEWICZ, T., Z. OZGO, S. KIELICH, Phys. Lett.,
44A, 407 (1973)
- /40/ KIELICH, S., Z. OZGO, Opt. Commun., 8, 417 (1973)
- /41/ WILSON, E.B., J.C. DECIUS and P.C. CROSS, Mole-
cular Vibrations, Mc Graw-Hill, New York
(1955)
- /42/ RASETTI, F., Ramaneeffekt und Struktur der Molekeln
und Kristalle, in: Leipziger Vorträge (1931),
Hrsg. P. Debye
- /43/ KRAMERS, H.A. und W. HEISENBERG, Z. Phys., 31,
681 (1925)
- /44/ MESSIAH, A., Quantum Mechanics, Vol. I, North-
Holland Publ. Comp., Amsterdam (1965)
- /45/ EDMONDS, A.R., Angular Momentum in Quantum Me-
chanics, Princeton University Press,
Princeton, N.J. (1957)

- /46/ LANDAU, L.D. und E.M. LIFSCHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin (1965)
- /47/ LANDAU, L.D. und E.M. LIFSCHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. IVa, Relativistische Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin (1971)
- /48/ LANDAU, L.D. und E.M. LIFSCHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. II, Klassische Feldtheorie, Akademie-Verlag, Berlin (1973)
- /49/ FRANKEN, P.A. and J.F. WARD, Rev. mod. Phys., 35, 23 (1963)
- /50/ MC WEENY, R., Symmetry, in: The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Pergamon Press, Oxford (1963)
- /51/ ECKART, C., Phys. Rev., 47, 552 (1935)
- /52/ VAN DER WAERDEN, B.L., Algebra I, Springer-Verlag, Berlin (1966)
- /53/ TINKHAM, M., Group Theory and Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York (1964)
- /54/ PETRASCHEN, M.I. und E.D. TRIFONOW, Anwendungen der Gruppentheorie in der Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin (1969)
- /55/ SCHONLAND, D.S., Molecular Symmetry, D. van Nostrand, London (1965)
- /56/ WILSON, E.B., J. Chem. Phys, 3, 276 (1935)
- /57/ SUSHCHINSKII, M.M., Raman Spectra of Molecules and Crystals, Israel Program f. Scientific Transl., New York (1972)

- /58/ BORN, M. and E. WOLF, Principles of Optics,
Pergamon Press, Oxford (1970)
- /59/ SHEN, Y.R., Phys. Rev., 155, 921 (1967)
- /60/ WELSCH, D., Acta Phys. Polon., A42, 467 (1972)

Herrn J. Brandmüller danke ich für sein beständiges Interesse am Fortgang der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn G. Strey für zahlreiche Gespräche und klärende Diskussionen. Außerdem danke ich Herrn J. Behringer für kritische Stellungnahmen. Herrn P. Hennig danke ich für kollegiale Gespräche.

Lebenslauf

Am 24. Januar 1941 wurde ich, Konrad Altmann, als Sohn des Ehepaares Herbert und Bertha Altmann in München geboren. Mein Vater war von Beruf Architekt, Bildhauer und Kunstschmied. Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule in München und anschließend das Wittelsbacher Gymnasium München, Abteilung Humanistisches Gymnasium. Dort legte ich im Juni 1960 die Reifeprüfung ab. Daraufhin arbeitete ich als Kunstschmied in der Werkstatt meines Vaters. Im Winterhalbjahr 1962/63 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München mit dem Studium der Physik. Zu Beginn des Sommersemesters 1965 mußte ich kurz vor der geplanten Absolvierung des Vordiploms mein Studium wegen des plötzlichen und unerwarteten Todes meines Vaters unterbrechen. Wegen finanzieller Schwierigkeiten war ich gezwungen, wieder eine kunsthandwerkliche Tätigkeit in der Werkstatt meines Vaters auszuüben. Im Wintersemester 1967/68 konnte ich dann mit Hilfe eines Darlehens aus der Studienförderung nach dem Honnefer Modell mein Studium fortsetzen. Im Sommerhalbjahr 1968 legte ich das Vordiplom ab. Zu Beginn des Wintersemesters 1972 unterzog ich mich der Diplomprüfung. Das Thema meiner Diplomarbeit lautete: 'Ein Verfahren zur Computersimulation von Ramanbanden gasförmiger 2-atomiger Moleküle, angewandt auf die Spektren des Chlors'. Durch die Unterbrechung meines Studiums und finanzielle Probleme ergab sich eine gewisse Verzögerung meiner Ausbildung.

